

**Modellmäßige Berechnung der
Zentrifugalstörungskonstanten mit
Hilfe von abhängigen inneren
Koordinaten, durchgeführt am
Beispiel des Cyclopentens**

Margret Petzuch

1967

Modellmäßige Berechnung der Zentrifugalstörungskon-
stanten mit Hilfe von abhängigen inneren Koordinaten,
durchgeführt am Beispiel des Cyclopentens

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von Margret Petzuch

aus

Wuppertal-Elberfeld

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 7. 1967



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie der Schwingungs-Rotations-Energie vielatomiger Moleküle	2
2.1. Begriff der Zentrifugalstörung	2
2.2. Der Hamiltonoperator	3
2.3. Schwingungsdiagonalisierung	5
2.4. Umformung der $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$	7
2.5. Symmetrieeigenschaften der $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$	10
2.6. Rotationsdiagonalisierung	12
3. Der Formalismus zur Berechnung der Zentrifugal- störungskonstanten mit Hilfe von abhängigen inneren Symmetriekoordinaten	16
3.1. Bestimmung der Normalkoordinaten	16
3.2. Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten	17
3.3. Iterationsverfahren zur Bestimmung der Kraftkonstanten	18
3.4. Einfluß der einzelnen Kraftkonstanten auf die berechneten Größen, insbesondere λ_k , D_J , D_K und D_{JK}	20
3.5. Ableitung von λ_k und t_{ij} nach den Kraftkonstanten	20
4. Meßwerte zum Schwingungs-Rotationsspektrum von Cyclopenten	26
4.1. Überblick über bisherige experimentelle Schwin- gungsdaten und Zuordnungen	26
4.2. Gegenüberstellung der experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der Zentrifugalstörungskonstanten von Cyclopenten	28
5. Zur Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten von Cyclopenten	31
5.1. Gleichgewichtsmodell des Cyclopentenmoleküls	31
5.2. Die verwendeten Massen und Konstanten	37
5.3. Schwingungskordinaten von Cyclopenten	37

	Seite
5.3.1. Definition der inneren Koordinaten	37
5.3.2. Redundant-Beziehungen	40
5.3.3. B-Matrix	42
5.3.4. Definition der Symmetriekoordinaten	42
5.4. Die Kraftkonstanten	45
5.4.1. Definition der Kraftkonstanten	45
5.4.2. Werte der Kraftkonstanten	48
6. Ergebnisse	52
6.1. Ergebnisse der Kontrollmessung	52
6.2. Korrekturen an der Zuordnung	55
6.3. Schwingungsfrequenzen und Normalkoordinaten bei der Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten	63
6.4. Berechnete Werte für die Zentrifugalstörungs- konstanten	65
6.5. Nichtdiagonalelemente der Rotationsenergie	67
6.6. Vergleichbarkeit der Zentrifugalstörungs- konstanten mit dem Experiment	69
6.7. Vergleich der berechneten mit den experimentel- len Werten von D_J und D_{JK}	70
7. Zusammenfassung	72
8. Anhang: B-Matrix	74
Literaturverzeichnis	80

1. Einleitung

Der Begriff der Zentrifugalstörung von vielatomigen Molekülen wurde schon 1936 durch WILSON und HOWARD (Wi 36) mathematisch formuliert. KIVELSON und WILSON (Ki 53) diskutierten 1953 die Bedeutung der Zentrifugalstörungskonstanten als zusätzliche Informationsquelle für die Ermittlung der Kraftkonstanten mechanischer Molekülmodelle. Daneben gibt es schon seit fünfzehn Jahren Meßwerte für die Zentrifugalstörungskonstanten von Ringmolekülen (siehe die Zitate in (Mo 65), außerdem (Bu 65), (Lu 65) und (Be 66)).

Trotzdem gab es bislang keine Berechnungen zu diesem Problem. Es wurde nicht versucht, die Zentrifugalstörungskonstanten von Ringmolekülen aus einem vorhandenen Ansatz für die Kraftkonstanten zu errechnen. Daher konnte man auch nicht mit den experimentellen Werten vergleichen und so vielleicht eine iterative Verbesserung der Kraftkonstanten erreichen. Zum Teil mag das an dem großen numerischen Aufwand, insbesondere bei der Berechnung der zugehörigen PED-Werte liegen. Hinzu kommt, daß man Ringmoleküle am besten in abhängigen inneren Koordinaten behandelt, die dazu benötigten Formeln aber bisher noch nicht fehlerfrei kombiniert waren.

In der vorliegenden Arbeit werden die Formeln für die Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten mit Hilfe von abhängigen inneren Koordinaten angegeben. Als Rechenbeispiel wurde Cyclopenten gewählt, weil für dieses Molekül aus Rotations-Raman-spektren neuere Meßwerte der Zentrifugalstörungskonstanten vorlagen.

2. Theorie der Schwingungs-Rotations-Energie vielatomiger Moleküle

2.1. Begriff der Zentrifugalstörung

Im hochaufgelösten reinen Rotations-Raman-Spektrum von Cyclopenten (Su 64), (Su 65) und (Mo 65) - wie auch bei einer Reihe von anderen Molekülen - zeigt sich, daß die Linien nicht äquidistant sind. Der Abstand zwischen zwei zu den Rotationsquantenzahlen J und $J+1$ gehörenden Linien vergrößert sich vielmehr mit steigendem J . Dieser Effekt wurde zuerst durch WRIGHT und RANDALL (Wr 33) an NH_3 und PH_3 im fernen Infrarot beobachtet und mit der Formel $\nu = AJ - BJ^3$ (ν = Rotationsfrequenz, A und B sind Konstanten) beschrieben.

Bei einem starren Kreisel tritt der Effekt nicht auf. Er läßt sich beim nichtstarken Kreisel durch eine Vergrößerung der Atomabstände unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft erklären, weshalb er Zentrifugalstörung genannt wurde. (Im mechanischen Modell bedeutet dies eine Dehnung der Federn, die die Bindungskräfte darstellen.) Aus dem allgemeinen Hamiltonoperator für die Schwingungs-Rotations-Energie vielatomiger Moleküle ergibt sich als ein Spezialfall der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung ein Term für die Zentrifugalstörung. Dieser wurde zuerst von WILSON und HOWARD (Wi 36) abgeleitet.

Eine Überlegung für zweiatomige Moleküle zeigt, daß die Zentrifugalstörung im Ausdruck für die kinetische Energie im wesentlichen durch einen Term repräsentiert ist, der den Drehimpuls in der vierten Potenz enthält (He 53): Zwei Massen (m_1 , m_2 , reduzierte Masse μ , Gleichgewichtsabstand r_e) seien durch eine Feder, die dem Hookschen Gesetz gehorcht, verbunden. Wenn dieses Molekülmodell rotiert, ist im neuen Gleichgewicht (r_c):

$$k(r_c - r_e) = \mu r_c \omega^2 = \frac{P^2}{\mu r_c^3} \quad (2.1)$$

(k = Federkonstante, ω = Winkelgeschwindigkeit, P = Drehimpuls).

Die Gesamtenergie E des rotierenden Moleküls ist

$$E = \frac{p^2}{2\mu r_c^2} + \frac{1}{2} k (r_c - r_e)^2 = \frac{p^2}{2\mu r_e^2} + \frac{1}{2} k (r_c - r_e)^2 \quad (2.2)$$

Mit (2.1) folgt, da $r_c \approx r_e$

$$E = \frac{p^2}{2\mu r_e^2} + \frac{p^4}{2\mu^2 k r_e^6} \quad (2.3)$$

Die Energie enthält also infolge der Zentrifugalstörung einen Term, der proportional p^4 ist.

2.2. Der Hamiltonoperator

Wir wollen jetzt zeigen, in welcher Näherung sich die Zentrifugalstörungskoeffizienten aus dem allgemeinen Hamiltonoperator für die Schwingungen und Rotationen eines Moleküls ergeben.

Das zugrunde gelegte Molekülmodell ist halbstar, d.h. jede Punktmasse - jedes Atom - schwingt unter dem Einfluß einer Kraft um eine Gleichgewichtslage, die relativ zu den Gleichgewichtslagen der anderen Massen fest ist. Der Schwingungs-Rotations-Hamiltonoperator findet sich z.B. bei WILSON, DECIUS und CROSS (Wi 55) abgeleitet. Sie beschreiben die Schwingungen des Moleküls zunächst in einem Molekül-festen, rotierenden, cartesischen Koordinatensystem, in dem die Massen m_i ($i=1, \dots, N$) die Gleichgewichtskoordinaten x_i^0 , y_i^0 und z_i^0 haben mögen, und gehen dann von den massenbehafteten cartesischen Verzerrungskordinaten $m_i^{\frac{1}{2}} \Delta x_i$, $m_i^{\frac{1}{2}} \Delta y_i$, $m_i^{\frac{1}{2}} \Delta z_i$ ($i=1, \dots, N$) über zu den 3N-6 Normalkoordinaten Q_k vermöge

$$m_i^{\frac{1}{2}} \Delta \alpha_i = \sum_k l_{ik}^{(\alpha)} Q_k \quad ; \quad (2.4)$$

α bedeutet dabei x, y oder z.

Die Transformationsmatrix (l_{ik}) wird so gewählt, daß bezüglich der Q_k die Matrix der kinetischen Energie wieder die Einheits-

matrix und die Matrix des harmonischen Anteils der potentiellen Energie diagonal ist.

Um die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung bequemer schreiben zu können, werden folgende Größen definiert:

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_k &= \sum_{i,e} (l_{ie}^{(y)} l_{ik}^{(z)} - l_{ie}^{(z)} l_{ik}^{(y)}) Q_e \\ \mathcal{Y}_k &= \sum_{i,e} (l_{ie}^{(z)} l_{ik}^{(x)} - l_{ie}^{(x)} l_{ik}^{(z)}) Q_e \\ \mathcal{Z}_k &= \sum_{i,e} (l_{ie}^{(x)} l_{ik}^{(y)} - l_{ie}^{(y)} l_{ik}^{(x)}) Q_e \end{aligned} \quad (2.5)$$

und daraus

$$p_x = \sum_k \mathcal{X}_k p_k; \quad p_y = \sum_k \mathcal{Y}_k p_k; \quad p_z = \sum_k \mathcal{Z}_k p_k; \quad (2.6)$$

$$I_{xx}' = I_{xx} - \sum_k \mathcal{X}_k^2; \quad I_{yy}' = I_{yy} - \sum_k \mathcal{Y}_k^2; \quad I_{zz}' = I_{zz} - \sum_k \mathcal{Z}_k^2;$$

$$I_{xy}' = I_{xy} + \sum_k \mathcal{X}_k \mathcal{Y}_k; \quad I_{yz}' = I_{yz} + \sum_k \mathcal{Y}_k \mathcal{Z}_k; \quad (2.7)$$

$$I_{zx}' = I_{zx} + \sum_k \mathcal{Z}_k \mathcal{X}_k.$$

Die p_k ($k=1,2,\dots,3N-6$) sind die zu Q_k kanonisch konjugierten Impulse, p_x, p_y und p_z die Komponenten des Schwingungsdrehimpulses, $I_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) die Komponenten des momentanen Trägheitstensors.

Einsetzen von $\mathcal{X}_k, \mathcal{Y}_k, \mathcal{Z}_k$ (2.5) in $I_{\alpha\beta}'$ ergibt, daß sich die $I_{\alpha\beta}'$ von den zugehörigen $I_{\alpha\beta}$ durch in den Q_k quadratische Terme unterscheiden.

Wenn $(\mu_{\alpha\beta})$ die Inverse von $(I_{\alpha\beta}')$ und μ die Determinante von $(\mu_{\alpha\beta})$ ist, ist der Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \mu^{\frac{1}{4}} \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} (p_\alpha - p_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} (p_\beta - p_\beta) \mu^{\frac{1}{4}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \mu^{\frac{1}{4}} \sum_{k=1}^{3N-6} p_k \mu^{-\frac{1}{2}} p_k \mu^{\frac{1}{4}} + V. \end{aligned} \quad (2.8)$$

P_x , P_y und P_z sind die Komponenten des Gesamtdrehimpulsoperators, V ist die potentielle Energie. Wir bezeichnen mit P und p sowohl Impulse als auch deren Operatoren und die zugehörigen Matrizen. Man kann diesen Hamiltonoperator ausmultiplizieren, wobei zu berücksichtigen ist, daß die p_α mit den P_α vertauschbar sind und daß die $\mu_{\alpha\beta}$ nur von den Normalkoordinaten abhängen. Man erhält dann

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} P_\alpha P_\beta - \sum_{\alpha} h_{\alpha} P_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu^{\frac{1}{4}} P_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} P_{\beta} \mu^{\frac{1}{4}} + \frac{1}{2} \sum_k \mu^{\frac{1}{4}} p_k \mu^{-\frac{1}{2}} p_k \mu^{\frac{1}{4}} + V, \quad (2.9)$$

wobei

$$h_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\beta} \left\{ \mu^{-\frac{1}{4}} \mu_{\alpha\beta} p_{\beta} \mu^{\frac{1}{4}} + \mu^{\frac{1}{4}} p_{\beta} \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{4}} \right\} \quad (2.9a)$$

ist. In diesem Hamiltonoperator stellt der erste Summand die Rotationsenergie zusammen mit einem Anteil der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung dar; der zweite Term gibt den wesentlichen Teil der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung; den Rest bilden reine Schwingungsterme.

2.3. Schwingungsdiagonalisierung

Die Schrödingergleichung

$$H \psi = E \psi \quad (2.10)$$

für obiges H (2.9) behandelt man gewöhnlich mit Hilfe der Störungsrechnung. Dazu wird der Hamiltonoperator so in zwei Anteile zerlegt, daß der reine Rotationsterm und die reinen Schwingungsterme den ungestörten Hamiltonoperator bilden. Für die nullte Näherung nimmt man Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Systems ohne Wechselwirkung, nämlich die eines starren Kreisel und 3N-6 harmonischer Oszillatoren. Die Lösung nullter Näherung von $H\psi = E\psi$ schreibt sich dann als $\psi_R \psi_V$, wobei ψ_R nur eine Funktion der Rotationskoordinaten ist und zu den mit R bezeichneten Quantenzahlen gehört, während ψ_V

nur eine Funktion der Normalkoordinaten ist und zu den Quantenzahlen V gehört. Ψ_V bestehe aus orthonormierten Lösungen der Schwingungswellengleichung bei harmonischem Potential.

Zunächst diagonalisiert man H bezüglich der Schwingungsquantenzahl V . Vernachlässigte Glieder für $V \neq V'$ werden dabei von zweiter Ordnung klein gewählt. Als Diagonalglieder bezüglich V bis zur zweiten Ordnung erhält man:

$$H_{RV, R'V} + \sum_{\substack{R'' V'' \\ (V'' \neq V)}} \frac{H_{RV, R''V''} H_{R''V'', R'V}}{h\nu_{V, V''}} \quad (2.11)$$

($h\nu_{V, V''}$ = Abstand der Schwingungsniveaus zu V und V'' und $H_{RV, R'V}$ = Übergangselemente von $H(2.9)$.)

Um den Nenner so schreiben zu können, mußte man voraussetzen, daß der Abstand der Rotationsniveaus klein gegen den Abstand der Schwingungsniveaus ist. Es ist zu beachten, daß beide Summanden Funktionen von V sind.

Das Einsetzen von $H(2.9)$ in ein Kästchen von $H_{RV, R'V}$ zu konstantem V und die folgenden Schritte findet man ausführlich bei WILSON und HOWARD (Wi 36) und bei ALLEN und CROSS (Al 63). Zusätzlich zu der für jeden Schwingungszustand konstanten Diagonalmatrix der Schwingungsenergie W_V ergeben sich zunächst Terme ersten bis vierten Grades in den Matrizen P_x, P_y, P_z . Die linearen Terme, die die Corioliskopplung zwischen Schwingung und Rotation darstellen, verschwinden, sofern das Molekül keine entarteten Schwingungen besitzt. Die Terme dritten Grades verschwinden bei fehlender Entartung entweder aus dem gleichen Grund oder sie lassen sich mittels der Vertauschungsregeln auf Terme zweiten Grades zurückführen.

So erhält man für jede Schwingungsquantenzahl V :

$$\begin{aligned} (H')_{R, R'} &= W_V + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} G_{\alpha\beta} (P_\alpha P_\beta)_{R, R'} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} (P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta)_{R, R'} \quad , \end{aligned} \quad (2.12)$$

wobei die Koeffizienten $\sigma_{\alpha\beta}$ und $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ von dem Schwingungszustand abhängen, zu dem $(H')_{R,R'}$ gehört. $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ lautet explizit:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{V'' \neq V} \frac{(\mu_{\alpha\beta})_{V,V''} (\mu_{\gamma\delta})_{V'',V}}{h_{V,V''}} \quad (2.13)$$

Als Faktoren bei den in den Drehimpulsen quarternären Termen werden die $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ Zentrifugalstörungskoeffizienten genannt.

2.4. Umformung der $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$

$\mu_{\alpha\beta}$ (Wi 37) wird bis zur ersten Ordnung nach Normalkoordinaten entwickelt

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_i \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_i} \bigg|_e Q_i + \dots \quad (2.14)$$

Hierbei bezeichnet der Index e die Gleichgewichtswerte, d.h. die Werte, die bei $Q_k = 0$ ($k=1, \dots, 3N-6$) vorliegen. Wenn wir auch $I_{\gamma\delta}^e$ entwickeln, erhalten wir in der Bezeichnung von NIELSEN (Ni 51) für einen Kreisel ohne entartete Schwingungszustände:

$$I_{\gamma\delta}^e = I_{\gamma\delta}^e + \sum_k a_k^{\gamma\delta} Q_k + \dots \quad (2.15)$$

$$(I_{\gamma\delta}^e = 0 \text{ für } \gamma \neq \delta)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} a_k^{\alpha\alpha} &= 2 \sum_i m_i^{\frac{1}{2}} (\beta_i^{\alpha} l_{ik}^{(\beta)} + \gamma_i^{\alpha} l_{ik}^{(\gamma)}) \\ a_k^{\alpha\beta} &= - \sum_i m_i^{\frac{1}{2}} (\alpha_i^{\alpha} l_{ik}^{(\beta)} + \beta_i^{\alpha} l_{ik}^{(\alpha)}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $a_k^{\alpha\alpha}$, $a_k^{\alpha\beta}$ sind also ausgedrückt durch die auf Seite 3 eingeführten Gleichgewichtskoor-

dinaten der Atome und durch die Koeffizienten der Transformation der Normalkoordinaten in massenbehaftete cartesische Koordinaten (2.4).

Von jetzt an ist die Orientierung des Molekül-festen cartesianischen Koordinatensystems eindeutig festgelegt durch die obige Bedingung: $I_{\alpha\beta}^e = 0$ für $\alpha \neq \beta$.

Die Matrix der $\mu_{\alpha\beta}$ ist für jede Wahl der Q_k die Inverse der Matrix der $I_{\alpha\beta}^e$, d.h.:

$$\sum_{\beta} I_{\alpha\beta}^e \mu_{\beta\gamma} = \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}^e \mu_{\beta\gamma}^e = \delta_{\alpha\gamma} \quad (2.17)$$

($\delta_{\alpha\gamma}$ = KRONECKERSymbol).

Einsetzen von (2.14) und (2.15) in (2.17) ergibt

$$\sum_i Q_i \left\{ \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}^e \frac{\partial \mu_{\beta\gamma}}{\partial Q_i} /_e + a_i^{\alpha\beta} \mu_{\beta\gamma}^e \right\} = 0.$$

Glieder zweiter Ordnung wurden vernachlässigt, da es sich um kleine Schwingungen handeln soll. Weil die Q_i unabhängig sind, verschwinden ihre Koeffizienten. Die Matrix der $I_{\alpha\beta}^e$ ist diagonal, also ist es auch die Matrix der $\mu_{\beta\gamma}^e$, und es ist $\mu_{rr}^e = \frac{1}{I_{rr}^e}$.

Daraus folgt über

$$I_{\alpha\alpha}^e \frac{\partial \mu_{\alpha\gamma}}{\partial Q_i} /_e + a_i^{\alpha\gamma} \mu_{rr}^e = 0 :$$

$$\frac{\partial \mu_{\alpha\gamma}}{\partial Q_i} /_e = - \frac{a_i^{\alpha\gamma}}{I_{\alpha\alpha}^e I_{rr}^e} , \quad (2.18)$$

und wir erhalten für $\mu_{\alpha\beta}$ als Funktion der Normalkoordinaten

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e - \sum_i \frac{a_i^{\alpha\beta}}{I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e} Q_i + \dots \quad (2.19)$$

mit obigen Rechenvorschriften für die Konstanten $\mu_{\alpha\beta}^e$ und $a_i^{\alpha\beta}$. Eine Entwicklung der $\mu_{\alpha\beta}$ nach inneren Koordinaten

(Ki 53) kam in der vorliegenden Arbeit nicht in Frage, da das Schwingungsproblem für Cyclopenten in abhängigen inneren Koordinaten beschrieben wird.

Die Übergangselemente $(\mu_{\alpha\beta})_{V,V'}$ lassen sich mit der Entwicklung (2.14) und (2.19) und unter der oben gemachten Annahme, daß die Schwingungswellenfunktionen harmonische Oszillatorfunktionen sind, leicht ausrechnen (Wi 37):

$$(\mu_{\alpha\beta})_{V,V'} = \sum_k \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} /_e (Q_k)_{V,V'} ; \quad (V' \neq V) \quad (2.20)$$

Dabei ist $(Q_k)_{V,V'}$ genau dann ungleich Null, wenn V und V' sich nur in der zur Normalkoordinate Q_k gehörenden Quantenzahl n_k und zwar um ± 1 unterscheiden. Es ergibt sich mit $h\nu_{V,V'} = \pm h\nu_k$:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} /_e \frac{\partial \mu_{\gamma\delta}}{\partial Q_k} /_e \lambda_k^{-1} \quad (2.21)$$

oder

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{\lambda_k} \frac{a_k^{\alpha\beta} a_k^{\gamma\delta}}{I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e I_{\gamma\gamma}^e I_{\delta\delta}^e} \quad (2.22)$$

mit $\lambda_k = 4\pi^2(\nu_k)^2$.

Die τ -Werte eines Moleküls lassen sich also berechnen, wenn man seine Struktur (Gleichgewichtsmessungen), die Grundschwingungsfrequenzen ν_k und die Normalkoordinaten kennt.

Mit KIVELSON/WILSON (Ki 53) definieren wir als Hilfsgrößen während der Rechnung

$$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = -2 (I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e I_{\gamma\gamma}^e I_{\delta\delta}^e) \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2.22a)$$

Dann folgt

$$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_k \lambda_k^{-1} a_k^{\alpha\beta} a_k^{\gamma\delta} . \quad (2.22b)$$

2.5. Symmetrieeigenschaften der $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$

Die experimentellen Trägheitsmomente von Cyclopenten ((Ra 62), (Bu 65a)) besagen, daß das Molekül in erster Näherung ein symmetrischer Kreisel ist. Der dem Cyclopenten am nächsten kommende symmetrische Kreisel ist Cyclopentan. Wir wollen daher die Symmetrieeigenschaften der τ -Werte für die Punktgruppe des Cyclopentans, D_{5h} , bzw. deren Untergruppe C_{5v} angeben und später untersuchen, ob sie auch für Cyclopenten erfüllt sind. Die symmetrieeingebundenen Beziehungen zwischen den τ -Werten eines halbstarren symmetrischen Kreisels sind bei der Berechnung der Rotationsenergie von Ammoniak-ähnlichen Molekülen von SLAWSKY und DENNISON (Sl 39) angegeben worden.

Da diese jedoch in speziellen Koordinaten für ihr Problem rechneten und sie die Zentrifugalstörungskonstanten in diesen Koordinaten angaben, bleibt zu zeigen, daß ihre Beziehungen zwischen den τ -Werten auch für Moleküle der Punktgruppe C_{5v} (allgemein C_{nv} , $n > 2$) gelten.

Man kann die Beziehungen zwischen den Zentrifugalstörungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ für C_{5v} in Anlehnung an KIVELSON/WILSON (siehe Seite 1234/35 in (Ki 53)) gruppentheoretisch beweisen. Diese Autoren haben die Punktgruppe C_{3v} betrachtet. Man bildet solche Linearkombinationen aus Trägheitsmomenten und -produkten, die genau in einer Rasse liegen, und entwickelt sie nach Normalkoordinaten. Die Reihe, also auch das lineare Glied, muß zu derselben Rasse gehören wie die entwickelte Linearkombination. Der Faktor einer Normalkoordinate im linearen Glied ist also genau dann ungleich Null, wenn die Normalkoordinate zur Rasse der Linearkombination gehört. Betrachten wir jetzt zwei verschiedene Linearkombinationen und setzen die Entwicklungskoeffizienten in den Ausdruck für $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (2.22b) ein. Die linearen Entwicklungskoeffizienten der beiden Linearkombinationen sind genau dann gleichzeitig verschieden von Null, wenn beide Linearkombinationen derselben Rasse angehören, d.h. ihr Produkt in der Rasse A_1 liegt. Aus dem Produkt der Linearkombinationen von Trägheitsmomenten und -produkten ergibt sich eine Linearkombination der $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Also folgt: Eine Linearkombination der $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$

verschwindet genau dann nicht, wenn sie der Rasse A_1 angehört. Um umgekehrt Beziehungen zwischen den $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$, d.h. verschwindende Linearkombinationen von ihnen, zu finden, muß man also solche Linearkombinationen von Trägheitsmomenten und -produkten suchen, deren Produkt nicht in A_1 liegt. Das Transformationsverhalten der $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ergibt sich mit S als Symmetrieeoperation wie folgt:

$$S(t_{\alpha\beta\gamma\delta}) \triangleq S(I_{\alpha\beta}) \cdot S(I_{\gamma\delta}) .$$

Das Verhalten der $I_{\alpha\beta}$ unter der Wirkung einer Symmetrieeoperation bestimmt sich aus dem Verhalten der Produkte aus zwei Ortskoordinaten, und dieses findet man z.B. bei BRANDMÖLLER/MOSER (Br. 62) auf Seite 85.

Man erhält schließlich für die Punktgruppe C_{5v} dieselben Linearkombinationen der $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$ wie für C_{3v} (Ki 53), und daraus folgt mit (2.22a), (2.22b) und $I_{xx}^e = I_{yy}^e$ (S1 39):

$$\tau_{yyyy} - \tau_{xxxx} = 0 , \quad (2.23)$$

$$\tau_{xxxx} - 2\tau_{xyxy} - \tau_{xxyy} = 0 , \quad (2.24)$$

$$\tau_{yyzz} - \tau_{xxzz} = 0 , \quad (2.25)$$

$$\tau_{zxzx} - \tau_{yzyz} = 0 , \quad (2.26)$$

sowie

$$\tau_{xxzx} + \tau_{xyyz} = 0 \quad \text{und} \quad \tau_{yyzx} - \tau_{xyyz} = 0 .$$

Weil die Achsen so benannt werden, daß durch die x-Achse eine Spiegelebene geht, verschwinden alle $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$, in denen der Index y nur einmal auftritt. Weiter ist für C_{3v} und für C_{5v} $\tau_{zzzx} = 0$, für C_{5v} außerdem $\tau_{xyyz} = 0$. Es bleiben für C_{5v} neun nicht-verschwindende τ -Werte:

$$\begin{aligned} \tau_{\mu\mu\mu\mu}, \tau_{\mu\mu\nu\nu} &= \tau_{\nu\nu\mu\mu}, \tau_{\mu\nu\mu\nu} = \tau_{\mu\nu\nu\mu} \\ &= \tau_{\nu\mu\mu\nu} = \tau_{\nu\mu\nu\mu} \quad (\nu \neq \mu) , \end{aligned}$$

zwischen denen die obigen vier Beziehungen ((2.23) bis (2.26)) bestehen.

Für ein Molekül der Punktgruppe C_{2v} sind nach KIVELSON/WILSON (Ki 53) dieselben neun τ -Werte von Null verschieden. Die Bedingungen (2.23) bis (2.26) gelten jedoch für einen fast symmetrischen Kreisel der Punktgruppe C_{2v} nur angenähert. Welche Bedeutung das bei der Berechnung der Rotationsenergie von Cyclopenten hat, bleibt zu zeigen.

2.6. Rotationsdiagonalisierung

Bei bekannten $G_{\alpha\beta}$ und $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ kann man die Rotationsenergie $(H')_{R,R'}$ (2.12) des Moleküls berechnen. Die $G_{\alpha\beta}$ sind Elemente des inversen 'effektiven Trägheitstensors' (Wi 36), der weder mit dem momentanen noch mit dem Gleichgewichtsträgheitstensor identisch ist. Man kann bei einem fast symmetrischen Kreisel annehmen, daß die Matrix der $G_{\alpha\beta}$ die gleichen Hauptachsen besitzt wie der Gleichgewichtsträgheitstensor, da der Kreisel während der Schwingungen seine Symmetrie nahezu behält. Die $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ berechnen sich nach Formel (2.22).

Die Rotationsdiagonalisierung findet man für Moleküle der Punktgruppe C_{3v} bei SLAWSKY und DENNISON (Sl 39), allgemein bei NIELSEN (Ni 51) und ausführlicher und mit Verwendung der $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ bei POSENER (Po 53).

In (2.12) sind die Produkte von Drehimpulsoperatoren mit Koeffizienten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ multipliziert, an deren Indizes $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ man einige Permutationen vornehmen kann, ohne daß sich die $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ändern. Zu jedem der untereinander verschiedenen $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ gehören also mehrere symmetrisierte Operatorprodukte. Man drückt sie in einer der Matrixdarstellungen der Drehimpulsoperatoren aus und erhält (Po 53) ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) :

$$\begin{aligned} (H')_{K,K} &= R_0 + R_2 K^2 - D_K K^4 \\ (H')_{K,K_{\pm 1}} &= [g(J, K_{\pm 1})]^{\frac{1}{2}} (2K_{\pm 1}) \left\{ \frac{1}{4} \hbar^2 (G_{yz} - D_{yz} + iG_{zx} - iD_{zx}) \right. \\ &\quad \left. + (R_8^{(x)} \pm iR_8^{(y)}) J(J+1) + (R_9^{(x)} \pm iR_9^{(y)}) [K^2 + (K_{\pm 1})^2] \right\} \end{aligned}$$

$$(H')_{K, K_{\pm 2}} = \left[g(J, K_{\pm 1}) g(J, K_{\pm 2}) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ (R_4 \pm i R_4') - (R_5 \pm i R_5') \left[K^2 + (K_{\pm 2})^2 \right] \right\} \quad (2.27)$$

$$(H')_{K, K_{\pm 3}} = \left[g(J, K_{\pm 1}) g(J, K_{\pm 2}) g(J, K_{\pm 3}) \right]^{\frac{1}{2}} (2K_{\pm 3}) (R_7^{(y)} \pm i R_7^{(x)})$$

$$(H')_{K, K_{\pm 4}} = \left[g(J, K_{\pm 1}) g(J, K_{\pm 2}) g(J, K_{\pm 3}) g(J, K_{\pm 4}) \right]^{\frac{1}{2}} (R_6 \pm i R_6') ,$$

wobei J die Rotationsquantenzahl und K die Quantenzahl von P_z ist. Weiter ist

$$\begin{aligned} R_0 &= \frac{1}{4} \hbar^2 (\epsilon_{xx} - D_{xx} + \epsilon_{yy} - D_{yy}) J(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 \\ R_2 &= \frac{1}{2} \hbar^2 (\epsilon_{zz} - D_{zz}) - \frac{1}{4} \hbar^2 (\epsilon_{xx} - D_{xx} + \epsilon_{yy} - D_{yy}) - D_{JK} J(J+1) \\ R_4 &= \frac{1}{8} \hbar^2 (\epsilon_{xx} - D_{xx} - \epsilon_{yy} + D_{yy}) + \delta_J J(J+1) \\ R_4' &= \frac{1}{4} \hbar^2 (\epsilon_{xy} - D_{xy}) + \delta_J' J(J+1) \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$g(J, K_{\pm 1}) = J(J+1) - K(K_{\pm 1})$$

$$D_{xx} = \frac{\hbar^2}{8} (\tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2\tau_{xxyy} + 4\tau_{xyxy} - 12\tau_{yzyz} + 8\tau_{zxzx})$$

$$D_{yy} = \frac{\hbar^2}{8} (\tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2\tau_{xxyy} + 4\tau_{xyxy} + 8\tau_{yzyz} - 12\tau_{zxzx})$$

$$D_{zz} = -\frac{3}{4} (D_{xx} + D_{yy}) + \frac{\hbar^2}{8} (5\tau_{yzyz} + 5\tau_{zxzx})$$

$$D_{xy} = \frac{5}{2} \hbar^2 \tau_{yzzx}$$

$$D_{yz} = -\frac{5}{8} \hbar^2 (\tau_{yzxx} - \tau_{yzyy} - 2\tau_{xyzx})$$

$$D_{zx} = \frac{5}{8} \hbar^2 (\tau_{zxxx} - \tau_{zxyy} + 2\tau_{xyyz})$$

$$D_J = -\frac{\hbar^4}{32} (3\tau_{xxxx} + 3\tau_{yyyy} + 2\tau_{xxyy} + 4\tau_{xyxy})$$

$$D_K = D_J - \frac{\hbar^4}{4} (\tau_{zzzz} - \tau_{zzxx} - \tau_{yyzz} - 2\tau_{yzyz} - 2\tau_{zxzx})$$

$$\begin{aligned}
 D_{JK} &= -D_J - D_K - \frac{H^4}{4} \tau_{zzzz} \\
 \delta_J &= -\frac{H^4}{16} (\tau_{xxxx} - \tau_{yyyy}) \\
 \delta'_J &= \frac{H^4}{8} (\tau_{xxxy} + \tau_{yyxy}) \\
 R_5 &= -\frac{H^4}{32} (\tau_{xxxx} - \tau_{yyyy} + 2\tau_{yyzz} - 2\tau_{zzxx} + 4\tau_{yzyz} - 4\tau_{zxzx}) \\
 R'_5 &= \frac{H^4}{16} (\tau_{xxxy} + \tau_{yyxy} - 2\tau_{zzxy} - 4\tau_{yzxz}) \\
 R_6 &= \frac{H^4}{64} (\tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2\tau_{xxyy} - 4\tau_{xyxy}) \\
 R'_6 &= -\frac{H^4}{16} (\tau_{xxxy} - \tau_{yyxy}) \\
 R_7^{(x)} &= -\frac{H^4}{16} (\tau_{zxxx} - \tau_{zxxy} - 2\tau_{xyyz}) \\
 R_7^{(y)} &= -\frac{H^4}{16} (\tau_{zyxx} - \tau_{zyyy} + 2\tau_{xyzx}) \\
 R_8^{(x)} &= \frac{H^4}{16} (\tau_{yzxx} + 3\tau_{yzyy} + 2\tau_{xyzx}) \\
 R_8^{(y)} &= \frac{H^4}{16} (3\tau_{zxxx} + \tau_{zxxy} + 2\tau_{xyyz}) \\
 R_9^{(x)} &= -R_8^{(x)} + \frac{H^4}{8} \tau_{yzzz} \\
 R_9^{(y)} &= -R_8^{(y)} + \frac{H^4}{8} \tau_{zxzz}
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Die obigen Matrixelemente von H' gelten allgemein. Im Spezialfall der Punktgruppe C_{5v} verschwinden wegen der linearen Beziehungen zwischen den τ -Werten ((2.23) bis (2.26)) alle Nichtdiagonalelemente, während für die Punktgruppe C_{2v} nur die Elemente $(H')_{K, K+1}$ und $(H')_{K, K+3}$ gleich Null sind.

Es bleibt numerisch nachzuprüfen, ob man bei Cyclopenten Störungsrechnung treiben darf, ob also die Nichtdiagonalelemente mindestens eine Größenordnung kleiner sind als die Diagonalelemente.

In der Störungsrechnung tragen die Elemente $(H')_{K, K+2}$ und $(H')_{K, K+4}$ erst in zweiter Ordnung zur Rotationsenergie W_R bei.

Beschränkt man sich also auf Glieder erster Ordnung, dann erhält man aus (2.27) fast den gleichen Ausdruck wie KIVELSON/WILSON (Ki 52):

$$\begin{aligned}
 W_R = & \frac{1}{4} \mathbb{H}^2 (\mathfrak{G}_{xx} - D_{xx} + \mathfrak{G}_{yy} - D_{yy}) J(J+1) \\
 & + \left[\frac{1}{2} \mathbb{H}^2 (\mathfrak{G}_{zz} - D_{zz}) - \frac{1}{4} \mathbb{H}^2 (\mathfrak{G}_{xx} - D_{xx} + \mathfrak{G}_{yy} - D_{yy}) \right] K^2 \\
 & - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4.
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Statt der ersten beiden Zeilen dieses Ausdrucks haben KIVELSON/WILSON (Ki 52) die Energie des starren Kreisels in ihrer Formel (37) stehen.

Die Formel von SLAWSKY/DENNISON (Sl 39) dagegen unterscheidet sich von der hier angegebenen dadurch, daß die symmetriebedingten Linearkombinationen der $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ zur Vereinfachung der D-Werte herangezogen wurden. Da diese Beziehungen zwischen den $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ für Cyclopenten nicht streng gelten, werden in der vorliegenden Arbeit die D-Werte nach der allgemeinen Formel (2.28) berechnet.

3. Der Formalismus zur Berechnung der Zentrifugalstörungs- konstanten mit Hilfe von abhängigen inneren Symmetrie- koordinaten

3.1. Bestimmung der Normalkoordinaten

Das Schwingungsproblem wird in dieser Arbeit im wesentlichen nach der bei WILSON et al. (Wi 55) angegebenen Methode gelöst. Man nimmt innere Koordinaten, d.h. solche, die durch Translationen und Rotationen des Moleküls als Ganzes nicht beeinflußt werden (Spaltenvektor $\underline{R}^+$). $\underline{R}$ wird durch die cartesianischen Verzerrungskoordinaten (Spaltenvektor $\underline{\Delta x}$) bzw. durch die massenbehafteten cartesianischen Verzerrungskoordinaten (Spaltenvektor $\underline{q}$) ausgedrückt:

$$\underline{R} = \underline{B} \underline{\Delta x} \quad \text{bzw.} \quad \underline{R} = \underline{D} \underline{q} .$$

Dann ist die Wilsonsche $\underline{g}$ -Matrix bezüglich der inneren Koordinaten $\underline{g} = \underline{D} \underline{\tilde{D}}$. Den Übergang von $\underline{R}$ zu inneren Symmetriekoordinaten (Spaltenvektor $\underline{S}$) beschreibt die orthogonale Matrix $\underline{U}$: $\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$. $\underline{S}$ möge mit dem System der Normalkoordinaten (Spaltenvektor $\underline{Q}$) über $\underline{S} = \underline{L} \underline{Q}$ zusammenhängen. Ist $\underline{f}$ die Matrix der harmonischen Kraftkonstanten bezüglich der inneren Koordinaten und $\underline{F} = \underline{U} \underline{f} \underline{\tilde{U}}$ bezüglich der inneren Symmetriekoordinaten, weiter $\underline{G} = \underline{U} \underline{g} \underline{\tilde{U}}$ die $\underline{G}$ -Matrix in inneren Symmetriekoordinaten, dann bestimmt sich die Transformationsmatrix $\underline{L}$ aus der Gleichung

$$\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda} \quad (3.1)$$

$\underline{\Lambda}$ ist die Diagonalmatrix der Eigenwerte λ_k von $\underline{G} \underline{F}$, die mit den experimentellen Schwingungsfrequenzen ν_k des Moleküls durch die Beziehung $\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2$ zusammenhängen. Die Eigenvektoren werden durch $\underline{L} \underline{\tilde{L}} = \underline{G}$ normiert. Wenn man, wie in der vorliegenden Arbeit, mit mehr inneren Koordinaten arbeitet als das Molekül innere Freiheitsgrade hat, ergibt sich die Transformation auf Normalkoordinaten nach dem gleichen Formalismus. Es verschwinden lediglich so viele λ_k , wie es

+) Unterstrichene Buchstaben stellen Vektoren oder Matrizen dar.

überschüssige Koordinaten gibt (s. Literaturzitate in (St 65)). Wir berechnen die zu verschwindendem λ_k gehörenden Eigenvektoren nicht; d.h. $\underline{L}$, dessen Spalten die übrigen Eigenvektoren L_k zu $\lambda_k \neq 0$ sind, ist beim Rechnen mit abhängigen Koordinaten nicht mehr quadratisch.

3.2. Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten

Umformung der $a_k^{\alpha\alpha}$ und $a_k^{\alpha\beta}$

Die $a_k^{\alpha\alpha}$ bzw. $a_k^{\alpha\beta}$ (2.16) kann man für festes $\alpha\alpha$ bzw. $\alpha\beta$ folgendermaßen umschreiben, wenn man $m_i^{\frac{1}{2}}\beta_i^0$ und $m_i^{\frac{1}{2}}\gamma_i^0$ bzw. $m_i^{\frac{1}{2}}\alpha_i^0$ und $m_i^{\frac{1}{2}}\beta_i^0$ als Komponenten eines 3N-dimensionalen Vektors $(\frac{\partial I_{\alpha\alpha}}{\partial q})_0$ bzw. $(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q})_0$ auffaßt:

$$a_k^j = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial I_j}{\partial q_i} \right)_0 l_{ik} \quad (3.2)$$

Die $(\frac{\partial I_j}{\partial q})_0$ lauten explizit:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial I_1}{\partial q} \right)_0 &= \left(\frac{\partial \widetilde{I}_{xx}}{\partial q} \right)_0 = 2 (0, q_2^0, q_3^0, \dots, 0, q_{3N-1}^0, q_{3N}^0) \\ \left(\frac{\partial I_2}{\partial q} \right)_0 &= \left(\frac{\partial \widetilde{I}_{yy}}{\partial q} \right)_0 = 2 (q_1^0, 0, q_3^0, \dots, q_{3N-2}^0, 0, q_{3N}^0) \\ \left(\frac{\partial I_3}{\partial q} \right)_0 &= \left(\frac{\partial \widetilde{I}_{zz}}{\partial q} \right)_0 = 2 (q_1^0, q_2^0, 0, \dots, q_{3N-2}^0, q_{3N-1}^0, 0) \\ \left(\frac{\partial I_4}{\partial q} \right)_0 &= \left(\frac{\partial \widetilde{I}_{xy}}{\partial q} \right)_0 = - (q_2^0, q_1^0, 0, \dots, q_{3N-1}^0, q_{3N-2}^0, 0) \\ \left(\frac{\partial I_5}{\partial q} \right)_0 &= \left(\frac{\partial \widetilde{I}_{yz}}{\partial q} \right)_0 = - (0, q_3^0, q_2^0, \dots, 0, q_{3N}^0, q_{3N-1}^0) \\ \left(\frac{\partial I_6}{\partial q} \right)_0 &= \left(\frac{\partial \widetilde{I}_{zx}}{\partial q} \right)_0 = - (q_3^0, 0, q_1^0, \dots, q_{3N}^0, 0, q_{3N-2}^0) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die l_{ik} (2.4) werden für abhängige innere Symmetriekoordinaten nach der Matrizen-Formel

$$\begin{aligned} & \underline{1}_{3N, 3N-6} \quad (3.4) \\ & = \underline{\hat{D}}_{3N, 3N+x} \underline{\tilde{U}}_{3N+x, 3N+x} \underline{F}_{3N+x, 3N+x} \underline{L}_{3N+x, 3N-6} \underline{\Lambda}^{-1}_{3N-6, 3N-6} \end{aligned}$$

(mit $x = -6 + \text{Zahl der überschüssigen Koordinaten}$) berechnet. Die Indizes der Matrizen geben ihre Zeilen- und Spaltenzahl an. Diesen Ausdruck erhält man durch formale Übertragung einer von STREY abgeleiteten Formel (siehe Gleichung (42) in (St. 65)) von abhängigen inneren Koordinaten auf die hier verwendeten abhängigen inneren Symmetriekoordinaten.

Umformung der $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$

Wenn wir die obige Bezeichnung für die Doppelindizes der Trägheitsmatrix beibehalten, wird aus (2.22b) mit (3.2) und (3.4):

$$t_{ij} = \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{\lambda_k} \left(\frac{\partial \underline{\tilde{I}}_i}{\partial \underline{q}} \right)_0 \underline{\tilde{D}} \underline{\tilde{U}} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} \left(\frac{\partial \underline{\tilde{I}}_j}{\partial \underline{q}} \right)_0 \underline{\tilde{D}} \underline{\tilde{U}} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k}$$

Wir setzen

$$\underline{\widetilde{h}}^{(i)} = \left(\frac{\partial \underline{\tilde{I}}_i}{\partial \underline{q}} \right)_0 \underline{\tilde{D}} \underline{\tilde{U}} \quad (3.5a)$$

und erhalten

$$t_{ij} = \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{\lambda_k} \underline{\widetilde{h}}^{(i)} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} \underline{\widetilde{h}}^{(j)} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} \quad (3.5)$$

Dies ist der Ausdruck, der im numerischen Teil der vorliegenden Arbeit verwendet wird.

3.3. Iterationsverfahren zur Bestimmung der Kraftkonstanten

Bisher wurde vorausgesetzt, daß $\underline{F}$, die Matrix der Kraftkonstanten, bekannt ist. Das ist im allgemeinen jedoch nicht der Fall, vielmehr liegt von den Größen der uns interessierenden Gleichung (3.1)

$$\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda} \quad \text{neben } \underline{G} \text{ nur } \underline{\Lambda} \text{ vor.}$$

Man verfährt nun so, daß man sich einfachere Moleküle mit bekannten Kraftkonstanten und mit Atomgruppierungen sucht, die denen im untersuchten Molekül ähnlich sind. Durch Übertragung dieser Kraftkonstanten auf das untersuchte Molekül erhält man für dessen Kraftfeld die nullte Näherung. Das Maß für die Güte des Näherungskraftfeldes ist die Abweichung von Kraftkonstanten-abhängigen berechneten Größen von den zugehörigen experimentellen Werten. An solchen Größen (u) kommen neben den Schwingungsfrequenzen z.B. die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Zentrifugalstörungskonstanten in Frage. Zur Verbesserung des Kraftfeldes variiert man jetzt entweder die eine oder andere Kraftkonstante so, daß die Differenz $\Delta u = u_{\text{exp.}} - u_{\text{ber.}}$ zwischen dem experimentellen und dem berechneten Wert von einigen der Größen u verringert wird, oder man arbeitet mit einem Iterationsverfahren, das Δu für alle berechneten u systematisch verkleinert. Im ersten Fall sprechen wir im folgenden von 'Variation', im zweiten Fall von 'Iteration'.

Wenn f_r die fortlaufend nummerierten, nicht verschwindenden Elemente der $\underline{f}$ -Matrix für innere Koordinaten sind, setzt man beim Iterationsverfahren (siehe etwa (Mi 60)):

$$\Delta u = \sum_r \frac{\partial u}{\partial f_r} \Delta f_r \quad (3.6)$$

Man berechnet $\frac{\partial u}{\partial f_r}$ für die Eingangskraftkonstanten f_r . Dann löst man das Gleichungssystem, das obige Gleichung (3.6) für alle berechneten u umfaßt, mit Hilfe der Ausgleichsrechnung nach Δf_r auf. Damit erhält man eine zu f_r zu addierende Korrektur. Die Zahl der zu korrigierenden Kraftkonstanten f_r darf natürlich nicht größer sein als die Zahl der Gleichungen; sie sollte, damit das Ausgleichsverfahren einen Sinn hat, wesentlich kleiner sein.

Auch setzt die lineare Gleichung (3.6) kleine Änderungen der Kraftkonstanten voraus. Ist Δu mit den neuen Kraftkonstanten noch nicht klein genug, kann man das Verfahren wiederholen, usf..

3.4. Einfluß der einzelnen Kraftkonstanten auf die berechneten Größen, insbesondere λ_k , D_J , D_K und D_{JK}

Betrachtet man $u = \sum_r \frac{\partial u}{\partial f_r} f_r$ und normiert man mit u auf 1:

$$1 = \sum_r \frac{\frac{\partial u}{\partial f_r}}{u} f_r, \quad (3.7)$$

läßt sich jeder Summand als Anteil einer Kraftkonstanten an der Größe u betrachten. Ist u eine Frequenz, dann heißt der Ausdruck in der englischsprachigen Literatur 'Potential Energy Distribution' (PED). In der vorliegenden Arbeit wird in Verallgemeinerung dieses Begriffs auch die Anwendung von (3.7) auf die D-Werte als 'Berechnung der PED-Werte' bezeichnet. Die PED-Werte haben einen großen Anschauungswert. Sie dienen uns dazu, die Normalschwingungen und die uns hier interessierende Zentrifugalstörung im Molekül zu lokalisieren.

3.5. Ableitung von λ_k und t_{ij} nach den Kraftkonstanten

Für die Berechnung der PED-Werte und für eine eventuelle Iteration, die die experimentellen Zentrifugalstörungsdaten einschließt, braucht man die Ableitung der λ_k und der t_{ij} nach den zu den inneren Koordinaten gehörenden Kraftkonstanten f_r .

$\frac{\partial \lambda_k}{\partial f_r}$ hat STREY (Gleichung (25) in (St 65)) für abhängige innere Koordinaten abgeleitet. Entsprechend erhält man für abhängige innere Symmetriekoordinaten

$$\frac{\partial \lambda_k}{\partial f_r} = \tilde{L}_k \frac{\partial F}{\partial f_r} L_k \quad (3.8)$$

Weiter ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial t_{ij}}{\partial f_r} = \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{\lambda_k} \left\{ \widetilde{h^{(i)}} \frac{\partial}{\partial f_r} (\underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k}) \widetilde{h^{(j)}} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} \right. \\ \left. + \widetilde{h^{(i)}} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} \widetilde{h^{(j)}} \frac{\partial}{\partial f_r} (\underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k}) \right. \\ \left. - \widetilde{h^{(i)}} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} \widetilde{h^{(j)}} \underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} \frac{\partial \lambda_k}{\partial f_r} \frac{1}{\lambda_k} \right\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial f_r} (\underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k}) &= \frac{\partial \underline{F}}{\partial f_r} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k} + \underline{F} \frac{\partial \underline{L}_k}{\partial f_r} \frac{1}{\lambda_k} \\ &- \underline{F} \underline{L}_k \frac{\partial \lambda_k}{\partial f_r} \frac{1}{(\lambda_k)^2} \quad . \end{aligned} \quad (3.10)$$

$\frac{\partial \underline{L}_k}{\partial f_r}$ ist analog zu Formel (32) bei STREY (St 65):

$$\frac{\partial \underline{L}_k}{\partial f_r} = \sum_{e \neq k} \underline{L}_e \frac{\widetilde{\underline{L}}_e \frac{\partial \underline{F}}{\partial f_r} \underline{L}_k}{\lambda_k - \lambda_e} \quad , \quad (3.11)$$

$\frac{\partial \underline{F}}{\partial f_r}$ ist eine konstante Matrix.

Einsetzen von (3.11) in (3.10) und von (3.10) und (3.8) in (3.9) ergibt die Formel für

$\frac{\partial t_{ij}}{\partial f_r}$, die im numerischen Teil der Arbeit gebraucht wird.

Man kann $\frac{\partial \lambda_k}{\partial f_r}$, $\underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k}$, $\frac{\partial}{\partial f_r} (\underline{F} \underline{L}_k \frac{1}{\lambda_k})$ und damit die

einzelnen Summanden von $\frac{\partial t_{ij}}{\partial f_r}$ für jede Rasse einzeln berech-

nen, was wegen des begrenzten Speicherplatzes jeder elektroni-

schen Rechenmaschine bei einem Molekül wie Cyclopenten sehr wichtig ist.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenmaschine Telefunken TR4 der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Tab. 1 Überblick über alle experimentellen Daten zum Schwingungsspektrum

ν = IR-Wellenzahlen, ϱ = Depolarisationsgrad. 1) Breit. 2) Diffus. 3) L
vorliegenden Arbeit nachgemessenen Linien die Abbildungen 4 und 5

ν	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	
Bazhulin (Sv 59)	Markova et al. (Ma 56) ; Landsberg et al. (La 56)	Akishin (Ak 56)	Gerding (Ge 45)	Reitz (Re 38)	Re (Re)
3066(s.)	3060(270)	3066(100)	3060(6)	3060(155)	(0.
2958(v.s.)					(0.
2927(v.s.)	2951(230)	2954(180)	2951(7)	2947((180))	(0.
	2916(210)	2916(180) 1)			
2902(v.s.)	2898(210)		2905(8) 2)	2902((201))	(0.
2852(v.s.)	2849(250)	2859(200)	2848(8)	2846(180)	0.
1616(m.)	1614(150)	1611(125)	1614(9)	1611(118)	0.
1467(s.)	1468(20)	1466(30)	1466(3)	1466((51))	(po
1449(s.)	1441(55)	1442(78)	1440(6)	1437(85)	0.
1432(m.)					
1356(s.)					
1302(s.)	1297(17)	1296(35)	1296(1)	1292(17)	0.
1284(m.)					
1213(m.)	1207(18)	1204(25) 1183(5)	1206(2) 2)	1201(32)	0.
1113(w.)	1108(130)	1105(120) 1082(25)	1106(10)	1104(135)	0.
1048(v.s.)					
	1027(15)	1024(20)	1023(2) 2)	1020(30)	1.
964(m.)	965(70)	964(60)	964(5)	965(70)	0.
	937(9)	938(15)	939(1)	935(0)	
904(v.s.)	900(140)	898(107)	898(10)	896(150)	0.
			800(0.5)		
762(w.)	772(2) 1)	772(0) 3)		772(0)	
692(v.s.)	702(5) 1)	696(0) 3)	700(1) 2)	696((12)) 3)	de
	603(0) 1)	608(0) 2)	608(0.5) 2)	608((8)) 3)	de
	387(31)	387(35)	387(4) 2)	386(64)	0.

von flüssigem Cyclopenten. $\Delta\nu$ = Ramanwellenzahlen,
 doppelt. Man vergleiche wegen der Intensität der in der

	ξ	ξ	$\Delta\nu$	ν
itz (38)	Gerding (Ge 45)	Max. Integ. Diese Arbeit	Diese Arbeit	
29)	0.31	pol.	3059+2 3052+5	3062(s.) 2958(v.s.)
36)	(0.37)		2947+2 2928+5 2913+5	2851(v.s.) 2933(v.s.)
42)	(0.44)		2903+5	2903(v.s.)
26	0.25	pol.	2847+2	2851(v.s.)
08	0.12	0	1613+2	1615(m.)
1.)	schwach pol.?	0.46+0.10	1464+2	1467(s.)
48	0.74	0.74+0.10	1439+2	1447(s.) 1432(m.)
33	0.5	0.08	1351+5 1295+2	1351(s.) 1297(s.) 1281(m.)
95	0.85	0.86	1206+2	1207(m.)
37	0.48	0.30	0.52+0.05	1130(w.)
0	0.77	0.83	1046	1045(v.s.)
18	0.19	0.09	1024+2 962+2	1028(m.) 965(m.)
1	0.13	dep. 0.01?	936+2 897+2	905(v.s.)
	dep.?		811+10	808(w.)
p.	dep.?	0.66	770+5	771(w.)
p.	pol.	0.80	698+5	698(v.s.)
86	0.87	0.95?	625+10	605(v.s.)
		0.81	605+10 386+2	

Tab. 2 Zuordnung und Deutung der als Normalschwingungsfrequenzen vorgeschlagenen gemessenen Frequenzen von Cyclopenten. Die Zahlen stellen die Wellenzahlen dar. Werte hinter einem Schrägstrich sind IR-Linien.

	Beckett (Be 48)	Sverdlov/Krai- nov (Sv 59)	Diese Arbeit
A ₁ Olefinische CH-Valenz- schwingung (C-H-stretching)	3060	3060/3066	3059
C-H-Valenzschwingung (C-H-stretching)	(2950) (2)	{2916 2849	2913 2847
C=C-Valenzschwingung (C=C stretching)	1623	1614	1613
CH ₂ -Scherenschwingung (CH ₂ -scissoring)	{1462 1437	1468 1441/1449	1464 1439
CH ₂ -Kippschwingung (CH ₂ -wagging)	1208?/1208	1297/1356	1295
Ebene C-H-Deformationsschwingung (in plane C-H bending)	1287	1207/1213	1106
C-C-Valenzschwingung (C-C-stretching)	{1104 900	965 900	962 897
Ring-Deformationsschwingung (ring bending)	607	603	605
A ₂ C-H-Valenzschwingung (C-H-stretching)	(2950)	?	2947
CH ₂ -Drillschwingung (CH ₂ -twisting)	(1330) (2)	{1297 1207	? ?
Nicht-ebene C-H-Deformations- schwingung (C-H-rocking)	1020	1082	1024?
CH ₂ -Pendelschwingung (CH ₂ -rocking)	935	800	811
Nicht-ebene Ring-Deformations- schwingung (out-of-plane ring bending)	386	387	387
B ₁ Olefinische C-H-Valenz- schwingung (C-H-stretching)	3060	?	3052
C-H-Valenzschwingung (C-H-stretching)	(2950)	?/2927	2903
CH ₂ -Scherenschwingung (CH ₂ -scissoring)	1445?/1445	1468	?/1432
Ebene C-H-Deformationsschwingung (in plane C-H-bending)	?/1352	?/1432	1351
CH ₂ -Kippschwingung (CH ₂ -wagging)	{1300?/1300 1201?	1297 1297	?/1281 1206
C-C-Valenzschwingung (C-C-stretching)	{?/1129 975	1108 937	?/1130 936
Ring-Deformationsschwingung (ring bending)	?/717	702/692	698
B ₂ C-H-Valenzschwingung (C-H-stretching)	(2950) (2)	{?/2958 2898	?/2958 2928
CH ₂ -Drillschwingung (CH ₂ -twisting)	(1330) (1)	1297/1284	?
CH ₂ -Pendelschwingung (CH ₂ -rocking)	{?/1046 ?/1143	1027/1048 702	?/1046 698
Nicht-ebene C-H-Deformations- schwingung (C-H-rocking)	?/ 696	772/762	625
Nicht-ebene Ring-Deformations- schwingung (out-of-plane ring bending)	?	?	?

4. Meßwerte zum Schwingungs-Rotations-Spektrum von Cyclopenten

4.1. Überblick über bisherige experimentelle Schwingungsdaten und Zuordnungen

Die letzte mir bekannte Veröffentlichung in einer Zeitschrift, die neue experimentelle Daten zum Schwingungsspektrum von Cyclopenten bringt, ist die von SVERDLOV/KRAINOV (Sv 59) ⁺). Tab. 1 gibt das bis 1959 bekannte, in Ref. (Sv 59) zitierte, experimentelle Material. In der Tabelle fehlen die Wellenzahlen 1237(O) und 336(O) (Ma 56). Nicht aufgeführt sind auch die Linien, die in der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung mit Ref. (Sv 59) als Kombinations- bzw. Obertöne gedeutet werden, z.B. 2868 cm^{-1} und 1588 cm^{-1} (siehe Tab. 3 in Ref. (Sv 59)).

Zu den experimentellen Daten ist zu sagen:

Die Linien 800 cm^{-1} (Ge 45) und 1082 cm^{-1} (Ak 56) finden sich bei den anderen Autoren nicht. Es erhebt sich daher die Frage, ob man sich, wie es Ref. (Sv 59) bei der Zuordnung der Normalschwingungen tut, auf sie stützen soll. GERDINGS (Ge 45) Meßwerte für den Depolarisationsgrad ρ weichen bei den Linien 603 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} und 1441 cm^{-1} deutlich von den REITZschen (Re 38) ab. Beide Autoren haben ρ photographisch bestimmt. Die kleinste gemessene Wellenzahl im IR-Flüssigkeitsspektrum (Sv 59) ist 692 cm^{-1} .

Die bisherigen Zuordnungen zeigt Tabelle 2. IR-Linien sind, soweit sie sich hinsichtlich der Wellenzahl von den RAMAN-Linien deutlich unterscheiden, hinter einem Schrägstrich aufgeführt. Aufgrund des experimentellen Erfahrungsmaterials, über das z.B. BELLAMY (Be 64) zusammenfassend berichtet, findet man nur die Frequenzen der C-H- und C=C-Valenzschwingungen sowie der CH_2 -Scherenschwingungen leicht in den Spektren. Deshalb hat die ohne Modellrechnung durchgeführte Zuordnung von BECKETT (Be 48), die auf Messungen von REITZ (Re 38) basiert, einen beschränkten Aussagewert.

⁺) Diese Arbeit wird im folgenden als Ref. (Sv 59) zitiert.

SVERDLOV/KRAINOV (Sv 59) verwenden in ihrer Zuordnung die Linien 702 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} und 1468 cm^{-1} je zweimal, die Linie 1297 cm^{-1} fünfmal. Auch ordnen sie jeweils zwei sich deutlich unterscheidende Wellenzahlen: 1027 cm^{-1} (RAMAN) und 1048 cm^{-1} (IR) sowie 1295 cm^{-1} (RAMAN) und 1356 cm^{-1} (IR) ein und derselben Schwingung zu. Um dazu Stellung nehmen zu können, muß man die Form der Banden kennen. Selbst erwähnen SVERDLOV/KRAINOV als Schönheitsfehler ihrer Zuordnung:

1) Die Linie 1108 cm^{-1} , stark, polarisiert, liegt in der Rasse B_1 statt in A_1 . 2) Es gibt Linien in den Rassen A_2 , B_1 , B_2 , deren Depolarisationsgrad ϱ (ϱ nach (Ge 45)) kleiner ist als der Depolarisationsgrad von Linien der Rasse A_1 (siehe Tab. 3).

Tab. 3 Wellenzahlen; zugehöriges ϱ in Klammern (siehe Text)

A_1	A_2	B_1	B_2
1207(0.85)			
1441(0.74)		1108(0.48)	2898(0.44)
1297(0.5)	1297(0.5)	1297(0.5)	1297(0.5)

Die Zuordnung aus Ref. (Sv 59) läßt also für den Depolarisationsgrad eine Schranke zwischen A_1 und den übrigen Rassen vermissen. Interessant wäre zu wissen, ob man wirklich, wie Ref. (Sv 59) es tut, das Modell (C_{2v}) für obige Schönheitsfehler verantwortlich machen muß, oder ob vielleicht die Genauigkeit des photographisch bestimmten ϱ (Ge 45) nicht ausreicht.

In Anbetracht der beiden unsicheren RAMAN-Linien, des begrenzten IR-Spektrums und der bei der Zuordnung auftretenden offenen Fragen hinsichtlich Form und Depolarisationsgrad einiger Banden des RAMAN-Spektrums schien es wünschenswert, das RAMAN- und IR-Spektrum von höchstgereinigtem Cyclopenten mit leistungsfähigen, modernen Spektrometern nachzumessen.

4.2. Tab. 4 Gegenüberstellung der experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der Zentrifugalstörungskonstanten von Cyclopenten

	SUBBOTIN / TYULIN TATEVSKII: Rotational Raman Spectra III. Cyclopentene C_5H_8 (Su 64) SUBBOTIN / TYULIN KATAYEV / TATEVSKII: On the D_{JK} value for the cyclopentene molecule C_5H_8 (Su 65)		MONOSTORI / WEBER: The pure rotational Raman Spectra of Furan and Cyclopentene (Mo 65)
Anlaß der Arbeit	Der von RATHJENS (Ra 62) gemessene D_J-Wert ist größer als für zyklische Moleküle erwartet. Daher will man die Zentrifugalstörungskonstante erneut bestimmen.		
Art des untersuchten Spektrums	Reines Rotations-Raman-Spektrum		
Probe: Reinheit	97 bis 98 %		97 %
Temperatur	30°C		44°C
Druck	300 mm Hg		~ 1 atmosphere
Erregerlinie	Hg 4358 Å		
Spektrograph, Registrierung	DFS-3-Gitter-Spektrograph (siehe Literaturhinweise in (Su 64)), Lineardispersion 10.5 cm ⁻¹ /mm; Photoplatte (siehe (Br 64))	Ebenes Gitter, 300 Striche/mm; Photoplatte; Auflösung auf der Platte 3.1 cm ⁻¹ /mm	
Hilfsanordnungen	Zylinderlinse vor der Photoplatte	NaNO ₂ -Filter zur Absorption der violetten und nahen UV-Linien des Hg	

Tab. 4 (Fortsetzung)

Aufgenommene Ordnung	erste	dreizehnte (blazed)
Zahl der Spektro- gramme	2 (je 30 h)	3 (30 h, 40 h, 47 h)
Form des Moleküls, die sich aus dem Charakter des Spektrums ergibt	leicht asymmetrischer Kreisel	
Untersuchter Zweig	S-Zweig ($\Delta J = 2$)	
Auswertung mit Hilfe der Nä- herungsformel	(Su 64): $ \Delta \nu = 4\tilde{B} (J + \frac{3}{2})$ $- 4D_{JK} (J + \frac{3}{2}) K^2$ $- 8D_J (J + \frac{3}{2})^3$ (Su 65): $ \Delta \nu = (4B_0 - 6D_J) (J + \frac{3}{2}) - 4D_{JK} K^2 (J + \frac{3}{2})$ $- 8D_J (J + \frac{3}{2})^3$ (Mo 65): ($\Delta \nu$ = Rotationsfrequenz, B_0 = Rotations- konstante, D_J und D_{JK} = Zentrifugalstö- rungskonstanten, J = Rotationsquanten- zahl, K = Komponente von J bezüglich der Drehachse des Kreisels)	
Geometrisches Modell das der Näherungs- formel zugrunde liegt	symmetrischer Kreisel	
Auswertung nach der Näherungsformel	Mit der Methode der kleinsten Quadrate. (Su 64): D_{JK} ver- nachlässigt; (Su 65): K wird als Funktion von J be- stimmt (Veröffentli- chung darüber ange- kündigt) und in die Näherungsformel ein- gesetzt.	graphisch: $\frac{ \Delta \nu }{J + \frac{3}{2}}, \Delta \nu \text{ in cm}^{-1},$ wird gegen $(J + \frac{3}{2})^2$ aufgetragen
$\Delta \nu$ wird ausgewer- tet für J -Werte von	23 bis 26, 29, 32 bis 53	13 bis 18, 20 bis 53

Tab. 4 (Fortsetzung)

Ergebnisse	$\tilde{B} = \frac{A+B}{2}$; (Su 64): $\tilde{B} = 0.2419 \pm 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Su 65): $\tilde{B}_0 = 0.2418 \pm 0.0006 \text{ cm}^{-1}$ (Su 64): $D_J = (1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (Su 65): $D_J = (3 \pm 5) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (Su 64): $ D_{JK} < 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ aus der Linienbreite (Su 65): $D_{JK} = -(2 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{B}_0 = \frac{1}{2} (A_0 + B_0)$ $= 0.24165$ $\pm 0.00005 \text{ cm}^{-1}$ $D_J = (3.75$ $\pm 1.25) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
Genauigkeit		
a) Mittlere Reproduzierbarkeit des experimentellen $\Delta\nu$	0.03 cm^{-1}	0.03 cm^{-1}
b) Mittlere quadratische Abweichung des berechneten vom experimentellen $\Delta\nu$	0.04 cm^{-1}	0.008 cm^{-1}
Kontrolle für das ermittelte D_J	Die für zweiatomige Moleküle gültige Kratzer-Formel $D_J = \frac{4}{\omega_s} \frac{B^3}{2}$ (B = Rotationskonstante, ω_s = Frequenz der symmetrischen Ringschwingung) ergibt mit $\omega_s = 900 \text{ cm}^{-1}$ $D_J = 7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	

5. Zur Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten von Cyclopenten

5.1. Gleichgewichtsmodell des Cyclopentenmoleküls

Die genaue Struktur des Cyclopentens ist unbekannt. Weder Röntgen- noch Elektronenbeugungsuntersuchungen sind am Cyclopenten durchgeführt worden. RATHJENS (Ra 62) und BUTCHER/COSTAIN (Bu 65a) haben alle drei Hauptträgheitsmomente des Cyclopentens im Grundschwingungszustand aus dem Mikrowellenspektrum bestimmt. Doch erst, wenn auch die Hauptträgheitsmomente von genügend vielen Arten definiert deuterierten Cyclopentens gemessen sein werden, wird man aus den Trägheitsmomenten auf die Struktur schließen können.

Wir machen daher mit SVERDLOV/KRAINOV (Sv 59), die die erste Normalkoordinatenberechnung für Cyclopenten durchführten, folgende Annahmen über die Struktur des Cyclopentens (siehe Abb.1):

1) Das Kohlenstoffgerüst ist eben.

Damit gehen wir in der Vereinfachung des Modells einen Schritt weiter als RATHJENS (Ra 62) und BUTCHER/COSTAIN (Bu 65a), die das der Doppelbindung gegenüberliegende Kohlenstoffatom nicht in der Ebene der übrigen vier Kohlenstoffatome annehmen.

2) Cyclopenten gehört zur Punktgruppe C_{2v} . Das bedeutet unter anderem: Die an die Doppelbindung angrenzenden C-H-Bindungen liegen in der Ebene des Kohlenstoffgerüsts, die Ebene jeder CH_2 -Gruppe steht senkrecht auf der Ringebene und die Winkelhalbierenden der Winkel (H-C-H) liegen in der Ringebene.

3) Jede olefinische C-H-Bindung halbiert den angrenzenden Winkel (C-C-C).

4) Die Winkelhalbierende (in Abbildung 1: W.H.) jedes Winkels (H-C-H) halbiert den angrenzenden Winkel (C-C-C).

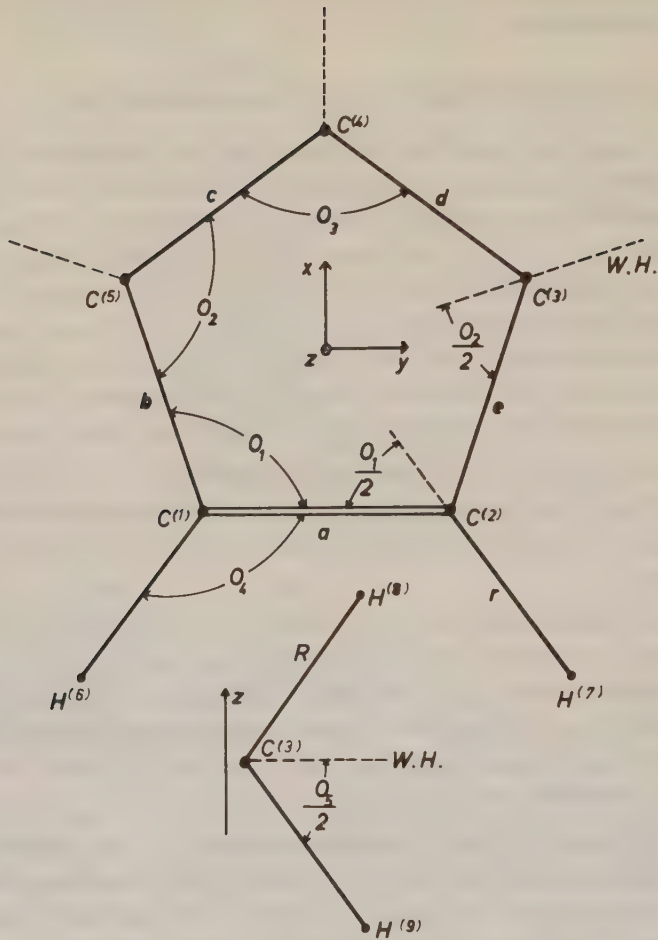


Abb.1. Gleichgewichtsmodell des Cyclopentenmoleküls.

Die Atome des Cyclopentens C_5H_8 sind von 1 bis 13 durchnummeriert. O_5 ist der Gleichgewichtswert des Winkels $(H^{(8)}-C^{(3)}-H^{(9)})$ (siehe Abb.1) und des Winkels $(H^{(12)}-C^{(5)}-H^{(13)})$. O_6 ist der Gleichgewichtswert des Winkels $(H^{(10)}-C^{(4)}-H^{(11)})$. ϕ_1 bezeichnet den Gleichgewichtswert

aller Winkel (C-C⁽³⁾-H) und (C-C⁽⁵⁾-H) und ϕ_2 ist der Gleichgewichtswert aller Winkel (C-C⁽⁴⁾-H). Die übrigen Bezeichnungen für die Gleichgewichtslängen und -winkel ergeben sich aus Abbildung 1.

Aus der Annahme 4) (Seite 31) ergibt sich

$$\cos \phi_1 = - \cos \frac{O_2}{2} \cdot \cos \frac{O_5}{2} ; \cos \phi_2 = - \cos \frac{O_3}{2} \cdot \cos \frac{O_6}{2} . \quad (5.1)$$

Das cartesische Koordinatensystem in den Abbildungen 1 und 3 ist das der Hauptträgheitsachsen durch den Schwerpunkt. Es ist so gewählt, daß für die Hauptträgheitsmomente im Gleichgewicht $I_{xx}^0 < I_{yy}^0 < I_{zz}^0$ gilt.

Bezüglich der Werte für die Bindungswinkel und -längen des Cyclopentenmoleküls im Gleichgewicht hält sich die vorliegende Arbeit weitgehend an Ref. (Sv 59).

Aus $O_1 = 111^\circ 03'$ und $O_2 = O_3 = 105^\circ 58'$ und $b = c$ (= Länge jeder C-C-Bindung) = 1.54 Å folgt $a = 1.353$ Å.

Mit obigem O_2 und $O_5 = 109^\circ 28'$ ergibt die Formel (5.1): $\phi_1 = 110,34^\circ$, während in Ref. (Sv 59) $\phi_1 = 111^\circ 21' = 111,35^\circ$ angegeben ist. Da O_5 den Wert hat, den auch RATHJENS angibt, wird bei Ref. (Sv 59) für ϕ_1 ein Druckfehler vermutet und stattdessen mit dem konsistenten Wert für ϕ_1 weitergerechnet. Die Werte der Strukturparameter gibt Tabelle 5.

Tab. 5 Abmessungen des Cyclopentenmoleküls im Gleichgewicht

Im Modell unabhängig gewählte Parameter	r	1.07 Å
	R	1.09 Å
	b	1.54 Å
	c	1.54 Å
	O_1	$111^\circ 03' = 111,05^\circ$
	$O_2 = O_3$	$105^\circ 58' = 105,967^\circ$
Aus den unab- hängigen Para- metern errechnete Parameter	O_5	$109^\circ 28' = 109,47^\circ$
	O_6	$109^\circ 28' = 109,47^\circ$
	a	1.353 Å
	ϕ_1	$110,34^\circ$
	ϕ_2	$110,34^\circ$
	O_4	$124,47^\circ$

Die Hauptträgheitsmomente des obigen Modells, berechnet mit den wahren Massen von Seite 37, sind mit den von RATHJENS (Ra 62) für den Grundsvingungszustand gemessenen in Tab. 6 aufgeführt. Die entsprechenden Meßwerte von BUTCHER/COSTAIN (Bu 65a) weichen nur geringfügig von den RATHJENSschen ab.

Tab. 6 Hauptträgheitsmomente und die Anteile der Koordinaten an ihnen in 10^{-38} g cm^2

	Eigene Rechnung	RATHJENS (Ra 62)	
I_{xx}	1.1448	1.15052	
I_{yy}	1.1942	1.16113	
I_{zz}	2.1800	2.12459	
			Abweichung in % (bezogen auf RATHJENS)
$\sum_i x_i^2$	1.1147	1.06760	4.4
$\sum_i y_i^2$	1.0653	1.05699	0.8
$\sum_i z_i^2$	0.0795	0.09353	-15

In der vorliegenden Arbeit ist die Differenz $I_{xx} - I_{yy}$ größer als bei RATHJENS, d.h. im ebenen Modell ist Cyclopenten stärker asymmetrisch als in Wirklichkeit. Dieser Unterschied läßt sich deuten, wenn man die Anteile der einzelnen Koordinaten an den Trägheitsmomenten:

$$\sum_i x_i^2 = \frac{1}{2} (I_{yy} + I_{zz} - I_{xx})$$

$$\sum_i y_i^2 = \frac{1}{2} (I_{xx} + I_{zz} - I_{yy})$$

$$\sum_i z_i^2 = \frac{1}{2} (I_{xx} + I_{yy} - I_{zz})$$

betrachtet (siehe Tabelle 6).

Der z-Anteil der Trägheitsmomente ist im vorliegenden Modell 15 % kleiner als bei RATHJENS. Er stammt von den Wasserstoffatomen der Methylengruppen und dem Kohlenstoffatom C⁽⁴⁾ (siehe Abbildung 2), falls dieses aus der Ebene der übrigen Kohlenstoffatome herausgehoben ist. Der z-Anteil der Trägheitsmomente läßt sich durch Knicken des Ringes vergrößern.

Knickt man den ebenen Ring bei den Kohlenstoffatomen $C^{(3)}$ und $C^{(5)}$ so, daß die von $C^{(5)}$, $C^{(1)}$, $C^{(2)}$ und $C^{(3)}$ gebildete Ebene mit der von $C^{(5)}$, $C^{(4)}$ und $C^{(3)}$ aufgespannten Ebene nach dem Vorschlag von RATHJENS einen Winkel von 22.27° einschließt, nimmt man weiter an, daß dabei die Methylengruppen $C^{(3)}H_2$ und $C^{(5)}H_2$ ihre Lage gegenüber der Ebene von $C^{(5)}, C^{(1)}$, $C^{(2)}$ und $C^{(3)}$ behalten, und legt man die Lage der Methylengruppe $C^{(4)}H_2$ wie folgt fest:

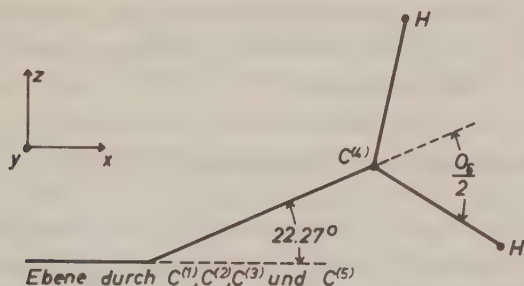


Abb.2.

dann ergibt sich bei sonst unveränderten Abmessungen des Cyclopentenmodells

$$\sum m_i z_i^2 = 6.42 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{ für } C^{(4)}H_2, \text{ geknicktes Modell,}$$

während

$$\sum m_i z_i^2 = 2.65 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{ für } C^{(4)}H_2, \text{ ebenes Modell,}$$

ist.

Tab. 6a Anteile der Koordinaten an den Hauptträgheitsmomenten in 10^{-38} g cm^2

	Ebener Ring, eigene Rechnung	Geknickter Ring, eigene Rechnung	Geknickter Ring, RATHJENS (Ra 62)
$\sum m_i x_i^2$	1.1147	1.0907	1.0676
$\sum m_i y_i^2$	1.0653	1.0653	1.05699
$\sum m_i z_i^2$	0.0795	0.1172	0.09353

Die Tabelle 6a zeigt: Durch Knicken des Rings wird 1. der x-Anteil kleiner, 2. der y-Anteil nicht geändert, 3. der z-Anteil größer; d.h. die Anteile nähern sich qualitativ richtig den RATHJENSschen Werten.

Abschließend läßt sich zu dem in dieser Arbeit angenommenen Modell sagen: Es ist zum Rechnen zweckmäßig, den Cyclopenten-Ring eben anzunehmen. Es ist naheliegend, ein den gemessenen Trägheitsmomenten entsprechendes geknicktes Modell in eine Ebene zu klappen. Unser Cyclopenten-Modell kann man sich so aus dem RATHJENSschen entstanden denken. Das ebene Modell ist stärker asymmetrisch. Man kann diese zusätzliche Asymmetrie als Maß für die Modellgenauigkeit ansehen.

Symmetrieeigenschaften der Schwingungen des Cyclopentens

Die Charaktertabelle der für Cyclopenten angenommenen Punktgruppe C_{2v} findet man in Tabelle 7, ebenso die Symmetrieeigenschaften einiger Vektoren und Tensoren.

Tabelle 7

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(\tilde{x}\tilde{x})$	$\sigma_v(\tilde{y}\tilde{z})$	
A_1	1	1	1	1	$T_{\tilde{z}} \quad \alpha_{\tilde{x}\tilde{x}}, \alpha_{\tilde{y}\tilde{y}}, \alpha_{\tilde{z}\tilde{z}}$
A_2	1	1	-1	-1	$R_{\tilde{z}} \quad \alpha_{\tilde{x}\tilde{y}}$
B_1	1	-1	1	-1	$T_{\tilde{x}}; R_{\tilde{y}} \quad \alpha_{\tilde{z}\tilde{x}}$
B_2	1	-1	-1	1	$T_{\tilde{y}}; R_{\tilde{x}} \quad \alpha_{\tilde{y}\tilde{z}}$

Das Koordinatensystem $\tilde{x}$, $\tilde{y}$, $\tilde{z}$ ist nach WILSON et al. (Wi 55) gewählt. Mit dem in der vorliegenden Arbeit für Cyclopenten eingeführten hängt es wie folgt zusammen:

$$\tilde{x} = y, \quad \tilde{y} = -z \quad \text{und} \quad \tilde{z} = x.$$

C_2 stellt die Drehung um die zweizählige Achse dar, die σ_v bedeuten Spiegelungen an den in Klammern aufgeführten Ebenen.

T_i sind die Komponenten des Translationsvektors, R_i die des Rotationsvektors, α_{ik} die des Polarisierbarkeitstensors.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß Schwingungen der Rasse A_2 im IR inaktiv sind und daß sich die 33 Normalschwingungen des Cyclopentens wie folgt auf die vier Rassen verteilen:

$$11 A_1 + 6 A_2 + 9 B_1 + 7 B_2 .$$

5.2. Die verwendeten Massen und Konstanten

Neben den Abmessungen des Moleküls gehen in die G -Matrix die Massen ein. Da es bei einem so großen Molekül wie Cyclopenten nicht möglich ist, die Anharmonizitätskorrektur der gemessenen Schwingungsfrequenzen durchzuführen, das Kraftfeld bei der Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten nach der Formel (2.22) aber als harmonisch vorausgesetzt wird, werden, wie in der russischsprachigen Literatur üblich (siehe etwa (Wo 49)), statt der wahren Massen 'spektroskopische Massen' verwendet. Damit wird in den berechneten Frequenzen trotz des harmonischen Potentials ein anharmonischer Anteil erzeugt. Diese Korrektur betrifft bei einem Kohlenwasserstoff nur die Wasserstoffatome, da sie sehr viel leichter sind als die Kohlenstoffatome.

Die Masse des Kohlenstoffs ist 12 amu, die verwendete 'spektroskopische Masse' des Wasserstoffs 1.088 amu, die wahre Wasserstoffmasse 1.008145 amu.

Bei der Umrechnung der Massen von amu in g, der Wellenzahlen in Frequenzen, der Rotationskonstanten in Trägheitsmomente und bei der Berechnung der $\mathcal{T}$ -Werte wurden für die AVOGADRO-Konstante N_A , für die Lichtgeschwindigkeit c und für die PLANCK-Konstante h folgende Werte benutzt:

$$N_A = 6.02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, c = 2.997925 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec},$$

$$h = 6.6256 \cdot 10^{-27} \text{ ergsec}.$$

5.3. Schwingungskordinaten von Cyclopenten

5.3.1. Definition der inneren Koordinaten

Es werden 42 der Symmetrie des Cyclopentenmoleküls angepaßte innere Schwingungskordinaten in Anlehnung an Ref. (Sv 59) gewählt. Es sind Änderungen der Bindungslängen:

q_i ($i = 1, \dots, 8$), Q_a , Q_b , Q_c , Q_d , Q_e (siehe Abb. 3),

Änderungen der Bindungswinkel, die wie in der russischsprachigen Literatur üblich (siehe z.B. (Wo 49)) alle mit einer festen Länge, R (siehe Abb. 1), multipliziert sind:

α_{34} , α_{56} , α_{78} , β_{ai} ($i=1,2$), β_{b2} , β_{e1} , γ_{ab} , γ_{bc} , γ_{cd} , γ_{de} , γ_{ae} (siehe Abb.3), β_{bj} ($j=3,4$), β_{ck} ($k=3,4,5,6$), β_{dn} ($n=5,6,7,8$), β_{em} ($m=7,8$). Die Bedeutung dieser Winkelkoordinaten ergibt sich unmittelbar aus den Indizes, z.B. gehört β_{dn} für $n=5$ zur Änderung des Winkels zwischen den Strecken, deren Änderung Q_d und q_5 angibt.

Auch die Winkelkoordinaten, die die Schwingungen des ebenen Molekülteils aus der Ebene beschreiben, stellen mit R multiplizierte Winkeländerungen dar:

$$\varphi_a^{b2}, \varphi_a^{e1}, \chi_c^{ab}, \chi_d^{ae}.$$

Sei $b2$ die Ebene zwischen den Strecken, deren Änderung Q_b bzw. q_2 ist. Dann beschreibt φ_a^{b2} die Änderung des Winkels zwischen a und der Ebene $b2$; φ_a^{e1} ist analog definiert. Die beiden φ 's sind Winkel vom Typ wie der auf Seite 58/59 bei WILSON, DECIUS, CROSS (Wi 55) erwähnte. χ_c^{ab} beschreibt die Änderung des Winkels zwischen c und der Ebene; χ_d^{ae} ist analog definiert. χ_{b2}^{e1} beschreibt diejenige Änderung des Winkels zwischen den Ebenen $b2$ und $e1$, die senkrecht zur Doppelbindung vor sich geht. Während sich das Vorzeichen der ersten 37 Koordinaten von selbst ergibt, muß man es bei den letzten fünf festlegen.

Der Winkel φ_a^{b2} bzw. φ_a^{e1} bzw. χ_c^{ab} und χ_d^{ae} sei positiv, wenn sich $C^{(2)}$ bzw. $C^{(1)}$ bzw. $C^{(4)}$ (siehe Abb. 3) in z -Richtung aus der Ebene herausbewegt.

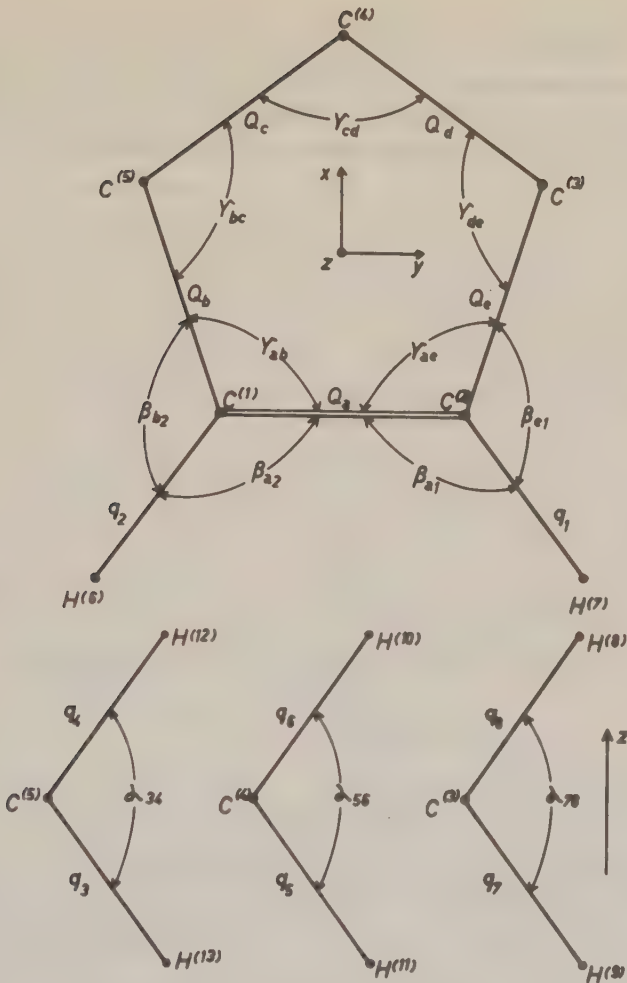


Abb.3. Schwingungskordinaten von Cyclopenten

χ_{b2}^{e1} sei positiv, wenn man in Richtung von $C^{(1)}$ nach $C^{(2)}$ blickend und die Projektionen der Ebenen $b2$ und $e1$ auf eine Ebene senkrecht zur Doppelbindung betrachtend $b2$ gegen den Uhrzeigersinn auf $e1$ zudreht.

Die analytischen Ausdrücke für die 42 oben eingeführten inneren Koordinaten als Funktion der cartesischen Verzerrungskordinaten gibt die B-Matrix (siehe Seite 74).

5.3.2. Redundant-Beziehungen

Da das Cyclopenten nur 33 (3N-6 für N=13) innere Freiheitsgrade besitzt, erwartet man 9 Redundant-Beziehungen zwischen den 42 eingeführten inneren Schwingungskordinaten. Man erhält:

$$1) \gamma_{ab} + \beta_{a2} + \beta_{b2} = 0$$

$$2) \gamma_{ae} + \beta_{a1} + \beta_{e1} = 0$$

$$3) 2 \gamma_{bc} \operatorname{ctg} \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2} - (\beta_{b3} + \beta_{b4} + \beta_{c3} + \beta_{c4}) \\ + 2 \alpha_{34} \operatorname{ctg} \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_5}{2} = 0$$

$$4) 2 \gamma_{de} \operatorname{ctg} \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2} - (\beta_{d7} + \beta_{d8} + \beta_{e7} + \beta_{e8}) \\ + 2 \alpha_{78} \operatorname{ctg} \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_5}{2} = 0$$

$$5) 2 \gamma_{cd} \operatorname{ctg} \phi_2 \operatorname{tg} \frac{0_3}{2} - (\beta_{c5} + \beta_{c6} + \beta_{d5} + \beta_{d6}) \\ + 2 \alpha_{56} \operatorname{ctg} \phi_2 \operatorname{tg} \frac{0_6}{2} = 0$$

$$6) \gamma_{ab} + \gamma_{bc} + \gamma_{cd} + \gamma_{de} + \gamma_{ae} = 0$$

$$7) Q_a - (Q_b + Q_e) \cos 0_1 + (Q_c + Q_d) \cos (0_1 + 0_2) \\ + \frac{1}{R} (\gamma_{ab} + \gamma_{ae}) b \sin 0_1 + \frac{1}{R} \gamma_{cd} c \sin (0_1 + 0_2) = 0$$

$$8) (Q_b - Q_e) \sin 0_1 - (Q_c - Q_d) \sin (0_1 + 0_2) \\ + \frac{1}{R} (\gamma_{ab} - \gamma_{ae}) (b \cos 0_1 - c \cos (0_1 + 0_2)) \\ - \frac{1}{R} (\gamma_{bc} - \gamma_{de}) c \cos (0_1 + 0_2) = 0$$

$$9) (\varphi_a^{b2} - \varphi_a^{e1}) \frac{\cos 0_1}{\sin 0_1} + \chi_{b2}^{e1} \\ + \frac{\frac{1}{b} \sin 0_2}{\frac{1}{b} \sin (0_1 + 0_2) - \frac{1}{c} \sin 0_1} (\chi_c^{ab} - \chi_d^{ae}) = 0$$

Die Beziehungen Nr. 1, 2 und 6 besagen, daß die Summe der jeweils vorkommenden Winkelkoordinaten die Änderung eines konstanten Winkels (360° für Nr. 1 und Nr. 2, 540° für Nr. 6) darstellt. Die Beziehungen Nr. 3 bis 5 betreffen jeweils die Raumwinkel bei einer der Methylengruppen. Man erhält diese Beziehungen z.B., indem man das Skalarprodukt der vom Kohlenstoff zum Wasserstoff zeigenden Vektoren durch die Vektoren in Richtung der angrenzenden Ringgerütschwingungen ausdrückt, den Ausdruck differenziert und (5.1) berücksichtigt. Die Beziehungen Nr. 7 bis 9 stellen die Komponenten der Vektorbedingung dafür dar, daß der Ring geschlossen ist (Nr. 7: y-Richtung, Nr. 8: x-Richtung, Nr. 9: z-Richtung).

Wenn man wie in der vorliegenden Arbeit die B-Matrix (siehe Seite 74) explizit braucht, beweist man die Redundant-Beziehungen am besten, indem man sie für die Spalten der B-Matrix verifiziert.

Die Redundant-Beziehungen Nr. 7 und Nr. 9 stimmen nicht mit den in Ref. (Sv 59) angegebenen überein. Wir haben in Nr. 7

$$\gamma_{ab} + \gamma_{ae} \text{ statt } \gamma_{ab} - \gamma_{ae} \text{ und in Nr. 9 als Faktor von}$$

$$(\varphi_a^{b2} - \varphi_a^{e1}) \frac{\cos \theta_1}{\sin \theta_1} \text{ statt } \frac{\sin(\theta_1 + \theta_4)}{2 \sin \theta_1 \sin \theta_4}.$$

Während bei der Beziehung Nr. 7 in Ref. (Sv 59) ein Druckfehler vorliegen dürfte, scheint der Unterschied in der Beziehung Nr. 9 nur dadurch erklärbar, daß von den Koordinaten

φ_a^{b2} , φ_a^{e1} , χ_c^{ab} , χ_d^{ae} und χ_{b2}^{e1} entgegen der ursprünglichen Absicht in der vorliegenden Arbeit einige anders aufgefaßt wurden als in Ref. (Sv 59). In der Frequenzberechnung 'nach

SVERDLOV/KRAINOV' wurden trotzdem die zugehörigen Kraftkonstanten aus Ref. (Sv 59) übernommen (siehe Tabelle 9, Seite 50). Von den vier durch die obigen fünf Koordinaten beschriebenen Normalschwingungen hat eine einen berechneten Wellenzahlwert: 414 cm^{-1} (siehe Tabelle 10, Seite 51), der bis auf 3 cm^{-1} mit dem zugehörigen aus Ref. (Sv 59) identisch ist; bei einer zweiten: 771 cm^{-1} weicht er nur um 15 cm^{-1} ab.

Daraus wird unter Zuhilfenahme der PED-Werte (siehe Tabelle 12, Seite 61/62) geschlossen, daß nur χ_c^{ab} und χ_d^{ae} von Ref.

(Sv 59) abweichend definiert sind. Alle übrigen 37 Koordinaten sind in beiden Arbeiten identisch, wodurch ein weitgehender Vergleich der hier vorliegenden Frequenzberechnung mit der in Ref. (Sv 59) möglich ist.

5.3.3. B-Matrix

Den Zusammenhang der inneren Schwingungskordinaten mit den cartesischen Verzerrungskordinaten (B-Matrix) erhält man am schnellsten nach dem Formalismus von WILSON/DECIUS/CROSS (siehe die Seiten 54 bis 61 in (Wi 55)). Die inneren Koordinaten bezeichnen wir jetzt mit R_i ($i = 1, \dots, 42$) und identifizieren wie folgt:

$$\begin{array}{cccccccccccccccc} R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 & R_6 & R_7 & R_8 & R_9 & R_{10} & R_{11} & R_{12} & R_{13} & R_{14} \\ \hline Q_a & Q_b & Q_e & Q_c & Q_d & q_1 & q_2 & q_5 & q_6 & q_3 & q_4 & q_7 & q_8 & \chi_{cd} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccccc} R_{15} & R_{16} & R_{17} & R_{18} & R_{19} & R_{20} & R_{21} & R_{22} & R_{23} & R_{24} & R_{25} & R_{26} \\ \hline \gamma_{ab} & \gamma_{ae} & \gamma_{bc} & \gamma_{de} & \beta_{b2} & \beta_{e1} & \beta_{a1} & \beta_{a2} & \beta_{c5} & \beta_{c6} & \beta_{d5} & \beta_{d6} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccccc} R_{27} & R_{28} & R_{29} & R_{30} & R_{31} & R_{32} & R_{33} & R_{34} & R_{35} & R_{36} & R_{37} & R_{38} \\ \hline \beta_{b3} & \beta_{b4} & \beta_{e7} & \beta_{e8} & \beta_{c3} & \beta_{c4} & \beta_{d7} & \beta_{d8} & \alpha_{56} & \alpha_{34} & \alpha_{78} & \rho_a^{b2} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} R_{39} & R_{40} & R_{41} & R_{42} \\ \hline \rho_a^{e1} & \chi_c^{ab} & \chi_d^{ae} & \chi_{b2}^{e1} \end{array}$$

Die Lage des cartesischen Koordinatensystems und die Numerierung der Atome zeigt Abb. 3.

Die B-Matrix findet man im Anhang Seite 74.

5.3.4. Definition der Symmetriekoordinaten

Folgende Symmetriekoordinaten werden in Anlehnung an Ref. (Sv 59) gewählt:

$$\text{Rasse A}_1: S_1 = Q_a, S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_b + Q_e), S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_c + Q_d),$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2), S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_5 + q_6),$$

$$S_6 = \frac{1}{2} (q_3 + q_4 + q_7 + q_8), S_7 = \gamma_{cd},$$

$$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{ab} + \gamma_{ae}), S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{bc} + \gamma_{de}),$$

$$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{b2} + \beta_{e1}), S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{a1} + \beta_{a2}),$$

$$S_{12} = \frac{1}{2} (\beta_{c5} + \beta_{c6} + \beta_{d5} + \beta_{d6}),$$

$$S_{13} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} + \beta_{b4} + \beta_{c3} + \beta_{c4} + \beta_{e7} + \beta_{e8} + \beta_{d7} + \beta_{d8}),$$

$$S_{14} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} + \beta_{b4} - \beta_{c3} - \beta_{c4} + \beta_{e7} + \beta_{e8} - \beta_{d7} - \beta_{d8}),$$

$$S_{15} = \alpha_{56}, S_{16} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{34} + \alpha_{78}),$$

$$\text{Rasse A}_2: S_{17} = \frac{1}{2} (q_3 - q_4 - q_7 + q_8),$$

$$S_{18} = \frac{1}{2} (\beta_{c5} - \beta_{c6} - \beta_{d5} + \beta_{d6}),$$

$$S_{19} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} - \beta_{b4} + \beta_{c3} - \beta_{c4} - \beta_{e7} + \beta_{e8} - \beta_{d7} + \beta_{d8}),$$

$$S_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} - \beta_{b4} - \beta_{c3} + \beta_{c4} - \beta_{e7} + \beta_{e8} + \beta_{d7} - \beta_{d8}),$$

$$S_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a^{b2} - \varphi_a^{e1}), S_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_c^{ab} - \chi_d^{ae}),$$

$$S_{23} = \chi_{b2}^{e1},$$

Rasse B₁: $S_{24} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_b - Q_e), S_{25} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_c - Q_d),$

$$S_{26} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2), S_{27} = \frac{1}{2} (q_3 + q_4 - q_7 - q_8),$$

$$S_{28} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{ab} - \gamma_{ae}), S_{29} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{bc} - \gamma_{de}),$$

$$S_{30} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{b2} - \beta_{e1}), S_{31} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{a1} - \beta_{a2}),$$

$$S_{32} = \frac{1}{2} (\beta_{c5} + \beta_{c6} - \beta_{d5} - \beta_{d6}),$$

$$S_{33} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} + \beta_{b4} - \beta_{c3} - \beta_{c4} - \beta_{e7} - \beta_{e8} \\ + \beta_{d7} + \beta_{d8}),$$

$$S_{34} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} + \beta_{b4} + \beta_{c3} + \beta_{c4} - \beta_{e7} - \beta_{e8} \\ - \beta_{d7} - \beta_{d8}),$$

$$S_{35} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{34} - \alpha_{78}),$$

Rasse B₂: $S_{36} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_5 - q_6), S_{37} = \frac{1}{2} (q_3 - q_4 + q_7 - q_8),$

$$S_{38} = \frac{1}{2} (\beta_{c5} - \beta_{c6} + \beta_{d5} - \beta_{d6}),$$

$$S_{39} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} - \beta_{b4} - \beta_{c3} + \beta_{c4} + \beta_{e7} - \beta_{e8} \\ - \beta_{d7} + \beta_{d8}),$$

$$S_{40} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{b3} - \beta_{b4} + \beta_{c3} - \beta_{c4} + \beta_{e7} - \beta_{e8} \\ + \beta_{d7} - \beta_{d8}),$$

$$S_{41} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a^{b2} + \varphi_a^{e1}), S_{42} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_c^{ab} + \chi_d^{ae}).$$

In Ref. (Sv 59) findet sich die bei uns S_{40} genannte Symmetriekoordinate der Rasse B_2 in der Rasse A_2 , die bei uns S_{20} genannte Symmetriekoordinate der Rasse A_2 in der Rasse B_2 . Daß in der vorliegenden Arbeit die Symmetriekoordinaten richtig eingeordnet sind, ergibt sich daraus, daß in diesen Symmetriekoordinaten die Matrix der potentiellen Energie wie erwartet in vier Kästchen der Zeilen- (und Spalten-) zahlen 16,7,12,7 zerfällt.

5.4. Die Kraftkonstanten

5.4.1. Definition der Kraftkonstanten

Zur Berechnung der Normalkoordinaten wurde ein modifiziertes Valenzkraftfeld gewählt. Das heißt: Es wurden Kraftkonstanten zu den oben definierten Valenz- und Valenzwinkelkoordinaten eingeführt, weiter Diagonalkraftkonstanten zu den Koordinaten g_a^{b2} , g_a^{e1} , χ_c^{ab} , χ_d^{ae} , χ_{b2}^{e1} und gewisse Wechselwirkungskraftkonstanten. Aus der Invarianz des harmonischen Potentialansatzes unter den Elementen der angenommenen Punktgruppe C_{2v} des Cyclopentens folgt, daß es keine Wechselwirkung zwischen den ebenen und nichtebenen Schwingungen des ebenen Molekülteils gibt, daß also die zugehörigen Wechselwirkungskraftkonstanten verschwinden. Für die übrigen Wechselwirkungskraftkonstanten wurde der Vergleichbarkeit beider Arbeiten wegen die Auswahl in Anlehnung an Ref. (Sv 59) getroffen. Die Nomenklatur entspricht der in der russischsprachigen Literatur üblichen (siehe etwa (Wo 49)). Diagonalkraftkonstanten heißen K. Folgende Wechselwirkungen wurden durch nichtverschwindende Kraftkonstanten berücksichtigt (charakteristischer Buchstabe für die Kraftkonstante in Klammern): Wechselwirkung zweier C-H-Bindungen, die an demselben Kohlenstoffatom sitzen (h), Wechselwirkung der olefinischen C-H-Bindungen mit der angrenzenden C=C-Doppelbindung (H), Wechselwirkung der C-H-Bindungen mit den angrenzenden Winkeln α , β (a), Wechselwirkung der C-C-Einfachbindungen mit den angrenzenden Winkeln β (A), als Wechselwirkung im Ring die der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit benachbarten

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (II) und mit den angrenzenden Winkeln (α , siehe oben) sowie die zweier Winkel, die an einer gemeinsamen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung sitzen, (n), Wechselwirkung der Winkel α mit den angrenzenden Winkeln $\beta(\ell)$, Wechselwirkung der Winkel β mit einem angrenzenden Winkel $\beta(\ell)$ und mit einem β , das an der gleichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung sitzt (U, m, n), Wechselwirkung der Winkel β mit einem Winkel γ mit oder ohne gemeinsamen Scheitelpunkt, aber mit einer gemeinsamen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (ℓ, m), Wechselwirkung der Winkel β am Atom $C^{(4)}$ mit den Koordinaten $\chi_c^{ab}, \chi_d^{ae}(U)$, Wechselwirkung von Winkeln $\varphi_a^{b2}, \varphi_a^{e1}, \chi_c^{ab}, \chi_d^{ae}, \chi_{b2}^{e1}$ untereinander (U).

Um die Zahl der Kraftkonstanten weiter einzuschränken, wurden auch solche Kraftkonstanten gleichgesetzt, die nicht zu symmetrisch äquivalenten Koordinaten gehören: Alle C-C-Einfachbindungen haben die gleichen Diagonalkraftkonstanten. Die Diagonalkraftkonstanten der C-H-Valenzen hängen nur vom C-Atom ab. Die Diagonalkraftkonstanten aller Winkel α bzw. aller Winkel γ bzw. aller zu den Methylengruppen gehörenden Winkel β erhalten denselben Wert.

Welche Kraftkonstanten sonst noch gleichgesetzt sind, ersieht man aus der $\underline{f}$ -Matrix (Tabelle 8) für die inneren Koordinaten. (Die Numerierung der inneren Koordinaten gibt Seite 42).

Tab. 8 $\underline{f}$ -Matrix für innere Koordinaten

Da die Matrix symmetrisch ist, wird nur das obere Dreieck aufgeführt. Die nicht angegebenen Elemente der Matrix sind gleich Null.

$$\begin{aligned} f(1,1) &= K_a; & f(1,2) &= f(1,3) = H_{ab}; & f(1,6) &= f(1,7) = H_{a1}; \\ f(1,15) &= f(1,16) = A_{ab}^a; & f(1,21) &= f(1,22) = A_{a1}^a; \\ f(2,2) &= f(3,3) = f(4,4) = f(5,5) = K_b; \\ f(2,4) &= f(3,5) = f(4,5) = H_{bc}; & f(2,15) &= f(3,16) = A_{ab}^b; \\ f(2,17) &= f(3,18) = f(4,14) = f(4,17) = f(5,14) = f(5,18) = A_{bc}^b; \\ f(2,19) &= f(3,20) = A_{b2}^b; \\ f(2,27) &= f(2,28) = f(3,29) = f(3,30) = f(4,23) = f(4,24) = f(4,31) \\ &= f(4,32) = f(5,25) = f(5,26) = f(5,33) = f(5,34) = A_{b3}^b; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f(6,6) &= f(7,7) = K_{q1}; & f(6,20) &= f(7,19) = a_{e1}^1; \\
 f(6,21) &= f(7,22) = a_{a1}^1; & f(8,8) &= f(9,9) = K_{q5}; \\
 f(8,9) &= f(10,11) = f(12,13) = h_{34}; & f(8,23) &= f(8,25) \\
 &= f(9,24) = f(9,26) = f(10,27) = f(10,31) = f(11,28) \\
 &= f(11,32) = f(12,29) = f(12,33) = f(13,30) = f(13,34) = a_{b3}^3; \\
 f(8,35) &= f(9,35) = f(10,36) = f(11,36) = f(12,37) = f(13,37) \\
 &= a_{34}^3; & f(10,10) &= f(11,11) = f(12,12) = f(13,13) = K_{q3}; \\
 f(14,14) &= f(15,15) = f(16,16) = K_{ab}; & f(14,17) &= f(14,18) = n_{cd}^{bc}; \\
 f(14,23) &= f(14,24) = f(14,25) = f(14,26) = f(17,27) = f(17,28) \\
 &= f(17,31) = f(17,32) = f(18,29) = f(18,30) = f(18,33) \\
 &= f(18,34) = l_{bc}^{b3}; & f(14,31) &= f(14,32) = f(14,33) = f(14,34) \\
 &= f(17,23) = f(17,24) = f(18,25) = f(18,26) = m_{cd}^{c3}; \\
 f(15,16) &= n_{ab}^{ae}; & f(15,17) &= f(16,18) = n_{ab}^{bc}; \\
 f(15,21) &= f(16,22) = m_{ab}^{a1}; \\
 f(15,27) &= f(15,28) = f(16,29) = f(16,30) = m_{ab}^{b3}; \\
 f(17,19) &= f(18,20) = m_{bc}^{b2}; \\
 f(19,27) &= f(19,28) = f(20,29) = f(20,30) = u_{b2}^{b3}; \\
 f(17,17) &= f(18,18) = K_{bc}; & f(19,19) &= f(20,20) = K_{b2}; \\
 f(21,21) &= f(22,22) = K_{a2}; & f(21,22) &= n_{a2}^{a1}; \\
 f(23,23) &= f(24,24) = f(25,25) = f(26,26) = f(27,27) = f(28,28) \\
 &= f(29,29) = f(30,30) = f(31,31) = f(32,32) = f(33,33) \\
 &= f(34,34) = K_{b3}; & f(23,24) &= f(25,26) = f(27,28) = f(29,30) \\
 &= f(31,32) = f(33,34) = l_{b3}^{b4}; & f(23,25) &= f(24,26) = f(27,31) \\
 &= f(28,32) = f(29,33) = f(30,34) = l_{b3}^{c3}; \\
 f(23,31) &= f(24,32) = f(25,33) = f(26,34) = n_{c5}^{c3}; \\
 f(23,32) &= f(24,31) = f(25,34) = f(26,33) = m_{c5}^{c4}; \\
 f(23,35) &= f(24,35) = f(25,35) = f(26,35) = f(27,36) = f(28,36) \\
 &= f(29,37) = f(30,37) = f(31,36) = f(32,36) = f(33,37) = f(34,37) \\
 &= l_{b3}^{34}; & f(23,40) &= -f(24,40) = f(25,41) = -f(26,41) = u_{c5}^{xc}; \\
 f(35,35) &= f(36,36) = f(37,37) = K_{\alpha}; \\
 f(38,38) &= f(39,39) = K_{\eta}; & f(38,39) &= u_{\eta1}^{\eta2}; \\
 f(38,41) &= f(39,40) = u_{\eta2}^{xd}; & f(38,42) &= -f(39,42) = u_{\eta2}^x; \\
 f(40,40) &= f(41,41) = K_{xc}; & f(40,41) &= u_{xc}^{xd}; & f(42,42) &= K_{\chi}.
 \end{aligned}$$

5.4.2. Werte der Kraftkonstanten

Um die Normalkoordinatenberechnung der vorliegenden Arbeit überprüfen zu können, wurden, wie schon erwähnt, alle notwendigen Parameter in Anlehnung an Ref. (Sv 59) eingeführt. Da sich das auch auf die Werte der oben definierten Kraftkonstanten bezieht, sei ihre Herkunft beschrieben. Die meisten Kraftkonstanten des Ref. (Sv 59) wurden von Äthylen, Isobutylen, Propylen und cis-Buten-2 auf Cyclopenten übertragen.

Für H_{bc}^b , A_{bc}^b , h_{34}^3 , a_{34}^3 , a_{b3}^3 , K_{α} , m_{bc}^{b2} , l_{bc}^{b3} , l_{b3}^{c3} , m_{c5}^{c4} , n_{c5}^{c3} , m_{cd}^{c3} , n_{ab}^{bc} , K_{bc}^{bc} , n_{cd}^{bc} , $K_{\chi c}$, $U_{\chi c}^{xd}$, U_{q2}^{xd} , U_{c5}^{xc} , U_{b2}^{b3} , also für 20 Kraftkonstanten, wurden willkürliche Werte angenommen. Zur Frequenzanpassung nach dem auf Seite 18 geschilderten Verfahren wurden in Ref. (Sv 59) die letzten fünf dieser Kraftkonstanten sowie K_{q1} , K_{q3} , K_{q5} variiert.

Die Kraftkonstanten lassen sich aus folgenden Gründen nicht direkt aus Ref. (Sv 59) übernehmen:

Infolge eines Druckfehlers in Ref. (Sv 59) kann $A_{ab}^a = 0.45$ oder $A_{ab}^a = 1$ gelten. In Anlehnung an die Kraftkonstanten von Isobutylen, Propylen und cis-Buten-2 wurde $A_{ab}^a = 1$ gesetzt. $A_{ab}^a = 0.45$ wurde dann anfangs als $A_{b2}^a = 0.45$ gelesen, wodurch sich die Frequenz der C=C-Valenzschwingung um 6 % über der in Ref. (Sv 59) errechneten ergab. Mit $A_{b2}^a = 0$ wurde die Wellenzahl dieser Schwingung gleich 1620cm^{-1} .

U_{c5}^{xc} wird in Ref. (Sv 59) mit negativem Vorzeichen angegeben. Die Vorzeichenwahl hängt dabei von der Definition der Koordinaten χ_c^{ab} und β_{c5} (siehe Seite 38) ab. Da zwischen diesen beiden Koordinaten keine Redundant-Beziehung besteht, läßt sich erst nach einer Frequenzberechnung feststellen, ob man die gleiche Wahl getroffen hat wie Ref. (Sv 59). Mit Hilfe von zwei Berechnungen, einer davon mit negativem, einer mit positivem U_{c5}^{xc} ergab sich, daß das positive Vorzeichen eine etwas geringere Abweichung der neu berechneten von den in Ref. (Sv 59) berechneten Frequenzen ergibt.

Die so in engstmöglicher Anlehnung an Ref. (Sv 59) gewählten Werte für die Kraftkonstanten zeigt Tabelle 9a sowie Tabelle 9b unter der Rubrik 'nach SVERDLOV/KRAINOV'.

Die mit diesen Kraftkonstanten berechneten Frequenzen gibt die Tabelle 10 in der Spalte 'nach SVERDLOV/KRAINOV'. Vom Vergleich dieser Frequenzen mit den in Tabelle 10 daneben stehenden, in Ref. (Sv 59) berechneten, muß man die Werte 1184 cm^{-1} (A_2) und 1070 cm^{-1} (B_2) ausschließen, weil sie zu den in Ref. (Sv 59) anders eingeordneten Symmetriekoordinaten gehören. Ebenso sind für die nicht-ebenen Schwingungen des ebenen Molekülteils 982 cm^{-1} (A_2), 414 cm^{-1} (A_2), 687 cm^{-1} (B_2) und 253 cm^{-1} (B_2) wegen der mit Ref. (Sv 59) nicht übereinstimmenden Koordinatenwahl abweichende Werte zu erwarten. Die übrigen Frequenzen der Rubrik 'nach SVERDLOV/KRAINOV' stimmen mit den in Ref. (Sv 59) berechneten so gut überein, wie man es in Anbetracht der auch abweichenden Werte einiger Kraftkonstanten erwartet. Man kann also die bisherige Rechnung als richtig ansehen. Ebenso bestätigt sich die Vermutung, daß in Ref. (Sv 59) 'spektroskopische Massen' verwendet wurden.

Tab. 9 a Werte der Kraftkonstanten

Einheit		K _a	H _{ab}	H _{a1}	A _{a1} ^a	A _{ab} ^a	K _b	H _{bc}				
10 ⁶ cm ⁻²		14.2	0.1	0.1	0.45	1	7.02	0.1				
10 ⁵ dyn/cm		9.04	0.064	0.064	0.29	0.64	4.47	0.064				
A _{b2} ^b	A _{b3} ^b	A _{ab} ^b	A _{bc} ^b	a _{a1} ¹	a _{e1} ¹	h ₃₄	a ₃₄ ³	a _{b3} ³	K _∞			
0.43	s.u.	0.8	0.5	s.u.	0.35	0.05	0.35	0.35	0.71			
0.27		0.51	0.32		0.22	0.032	0.22	0.22	0.45			
1 _{b3} ³⁴	K _{a2}	n _{a1} ^{a2}	m _{ab} ^{a1}	K _{b2}	m _{bc} ^{b2}	K _{b3}	1 _{bc} ^{b3}	1 _{b3} ^{b4}				
-0.035	s.u.	s.u.	s.u.	s.u.	0.12	0.92	-0.035	-0.035				
-0.022					0.076	0.59	-0.022	-0.022				
1 _{b3} ^{c3}	m _{ab} ^{b3}	m _{c5} ^{c4}	n _{c5} ^{c3}	m _{cd} ^{c3}	K _{ab}	n _{ab} ^{ae}	n _{ab} ^{bc}	K _{bc}				
-0.035	0.12	0.12	-0.02	0.12	1.1	-0.025	-0.02	1.1				
-0.022	0.076	0.076	-0.013	0.076	0.7	-0.016	-0.013	0.7				
n _{cd} ^{bc}	K _χ	K _φ	U _{g1} ^{g2}	U _{g2} ^χ	K _{q1}	K _{q5}	K _{q3}	K _{χc}	U _{χc} ^{χa}	U _{g2} ^{χa}	U _{c5} ^{χc}	U _{b2} ^{b3}
-0.02	0.755	s.u.	s.u.	0	8.58	7.69	8.02	0.4	0.25	0.06	0.05	0.044
-0.013	0.481			0	5.46	4.89	5.10	0.25	0.16	0.038	0.032	0.028

Tab. 9 b Werte der Kraftkonstanten, die in Tab. 9 a offengelassen wurden

	Einheit	A_{b3}^b	a_{a1}^1	K_{a2}
'nach				
SVERDLOV/KRAINOV'	10^6 cm^{-2}	0.43	0.66	0.77
Diese Arbeit	10^6 cm^{-2}	0.6	0.3	0.47
	10^5 dyn/cm	0.38	0.19	0.29
n_{a1}^{a2}	m_{ab}^{a1}	K_{b2}	K_φ	U_{g1}^{g2}
-0.025	0.095	0.7	0.317	0.047
-0.13	0.06	0.76	0.273	0.003
-0.083	0.038	0.48	0.174	0.0021

Tab. 10 Vergleich der berechneten mit den experimentellen Wellenzahlen

SVERDLOV/ KRAINOV(Sv59)		'Nach SVERD- LOV/KRAINOV'		Diese Arbeit	
Berechnet		Berechnet	Gemessen	Berechnet	Berechnet 'harmon.' +)
A ₁	3068	3058	3059	3054	3162
	2919	2909	2913	2909	3015
	2857	2847	2847	2847	2951
	1624	1620	1613	1616	1622
	1496	1491	1464	1473	1525
	1441	1436	1439	1431	1482
	1338	1334	1295	1271	1300
	1214	1211	1207 1106	1102	1140
	965	962	962	966	979
	906	903	897	905	913
631	628	605	613	616	
A ₂	2967	2957	2947	2957	3060
	1290	1288		1288	1335
	1222	1184		1184	1224
	1102	982	1082 1024	981	1006
	824	833	811	833	859
417	414	387	414	422	
B ₁	3039	3029	3052	3040	3148
	2917	2907	2903	2907	3014
	1476	1471	1468 1432	1458	1511
	1423	1419	1432 1351	1349	1384
	1322	1318	1281	1290	1325
	1305	1302	1297 1206	1216	1257
	1118	1114	1108 1130	1152	1159
	907	904	936	919	932
	708	706	698	691	692
B ₂	2967	2958	2958	2958	3062
	2904	2894	2928	2894	2995
	1300	1284		1284	1325
	1040	1070	1046	1065	1088
	786	771	772 698	718	741
	720	687	702 625	645	668
	200	253		253	259

+) Wie auf Seite 63 erwähnt, werden dabei die harmonischen Kraftkonstanten und die wahren Massen verwendet.

6. Ergebnisse

6.1. Ergebnisse der Kontrollmessung

Das Raman-Spektrum wurde mit einem Cary-Ramanspektrophotometer, Modell 81, aufgenommen. Das Infrarotspektrum wurde mit dem Beckman-Spektralphotometer IR 9 registriert; dabei wurde im Bereich von 700 bis 200 cm^{-1} mit der CsJ-Optik gearbeitet. Es wurde flüssiges Cyclopenten der Firma Fluka vom Reinheitsgrad (nach dem Etikett) $> 99.9\%$ verwendet. Die charakteristischen Teile beider Flüssigkeitsspektren zeigen die Abbildungen 4 und 5. Die Wellenzahlen und Depolarisationsgrade dieser Kontrollmessung findet man in Tabelle 1. Die neu vermessenen IR-Linien sind mit einem Fehler von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ behaftet; die Genauigkeit der von BAZHULIN gemessenen Wellenzahlen ist dagegen in (Sv 59) nicht angegeben. Neu ist auch die Fehlerangabe für den Depolarisationsgrad. Die Genauigkeit der Wellenzahlangabe für das Ramanspektrum liegt unter der von MARKOVA et al. (Ma 56) angegebenen (1 cm^{-1} für starke und 3 cm^{-1} für diffuse Linien).

Soweit die gleichen Linien gefunden wurden wie bei der Untersuchung von MARKOVA et al. (Ma 56), stimmen die Wellenzahlen innerhalb der Fehlergrenzen beider Arbeiten überein (Ausnahme: $2947 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (diese Arbeit), $2951 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (Ma56)). Die neu hinzugekommenen Ramanlinien 3052 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} und 811 cm^{-1} wurden in einem Spektrum, das mit geringerem Vorschub registriert ist als die in den Abbildungen 4 und 5 gezeigten, bestätigt.

Im IR-Spektrum (siehe Abbildung 4) sind die Linien 1130 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} , 808 cm^{-1} und 605 cm^{-1} neu hinzugekommen. Im Bereich niedriger Wellenzahlen bringt also das neuvermessene IR-Spektrum nur die Auflösung der Bande zwischen 600 und 700 cm^{-1} . In beiden Spektren wurde im Bereich um 250 cm^{-1} keine neue Linie gefunden. Von den angezweifelte Linien der in Tabelle 1 aufgeführten Autoren wurde die bei ca. 800 cm^{-1} bestätigt, die bei 1082 cm^{-1} dagegen nicht.

Auch das IR-Gasspektrum wurde aufgenommen. Wegen der Rotations-

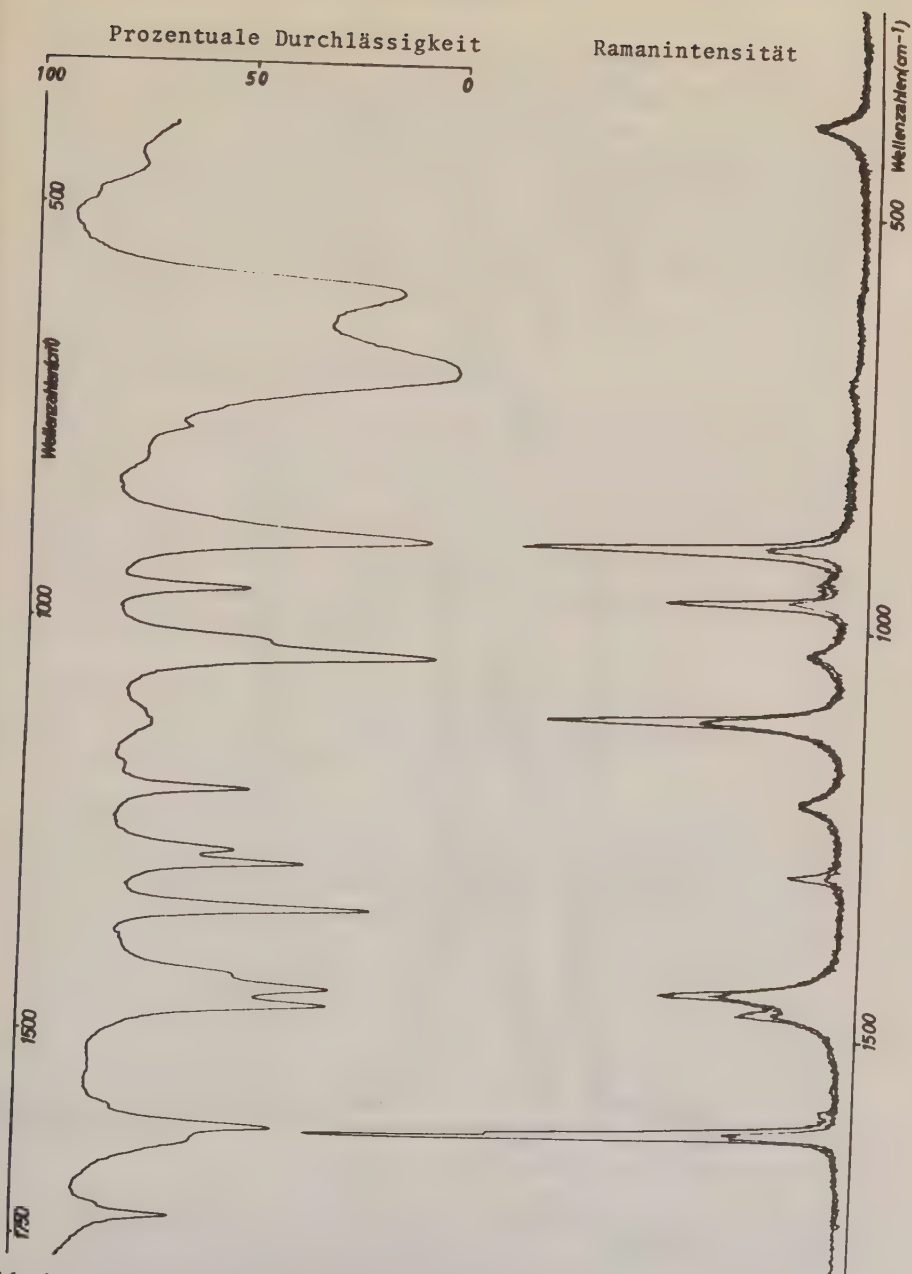


Abb.4 Flüssigkeitsspektren des Cyclopentens im Wellenzahlbereich 300 bis 1750 cm^{-1} . Das IR-Spektrum ist mit dem Beckman IR 9 bei einer Schichtdicke von ca. 0.05 mm, das Raman-Spektrum mit dem Cary 81 aufgenommen. Die obere Kurve des Raman-Spektrums stellt I_L , die untere I_n dar. (Wegen der Definition von I_L und I_n siehe z.B. BRANDMÜLLER/MOSER (Br 62)).

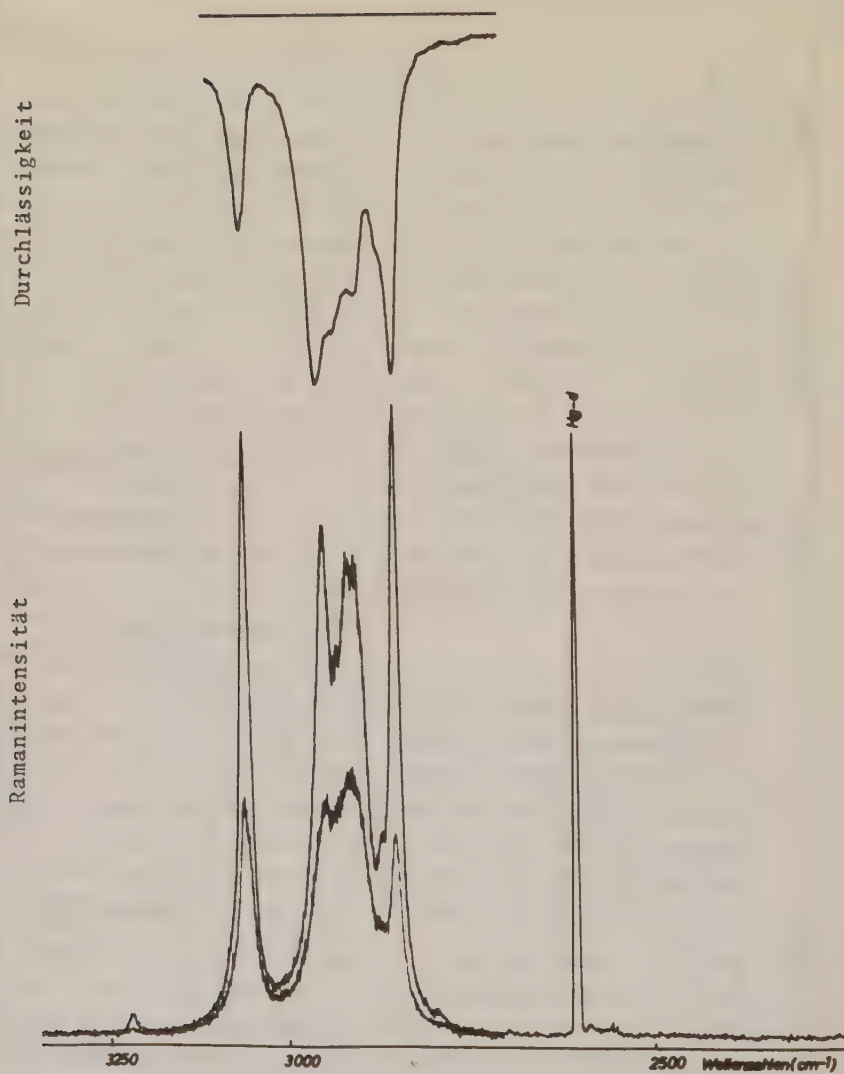


Abb. 5 Flüssigkeitsspektren des Cyclopentens im Bereich der C-H-Valenzschwingungen. Das IR-Spektrum ist mit dem Beckman IR 9 'between salts', das Raman-Spektrum mit dem Cary 81 aufgenommen. Die obere Kurve des Raman-Spektrums stellt $I_{\perp}$, die untere $I_{\parallel}$ dar. (Wegen der Definition von $I_{\perp}$ und $I_{\parallel}$ siehe z.B. BRANDMÜLLER/MOSER (Br 62)).

flügel der Banden ist es nicht möglich, jeden Bandenschwerpunkt genau festzulegen. Die Fehler einzelner Bandenschwerpunkte (IR-Linien) sind so groß wie der Unterschied zwischen den sich entsprechenden Wellenzahlen von gasförmigem und flüssigem Cyclopenten. Es schien daher nicht sinnvoll, die Werte der für flüssiges Cyclopenten vorliegenden Ramanlinien durch die zur gleichen Schwingung gehörenden IR-Wellenzahlen von gasförmigem Cyclopenten zu ersetzen.

6.2. Korrekturen an der Zuordnung

Was an der Zuordnung von Ref. (Sv 59) unbefriedigend ist, findet man auf Seite 27 geschildert. Es wurde daher eine Abänderung des Kraftfeldes angestrebt, derart, daß die mit den neuen Kraftkonstanten berechneten Frequenzen eine befriedigendere Zuordnung der gemessenen Frequenzen erlauben. Zunächst wurden einige Linien (Werte nach den Messungen dieser Arbeit) versuchsweise neu zugeordnet:

2947 cm^{-1} in A_2 , 2928 cm^{-1} in B_2 , 2903 cm^{-1} in B_1 ,
1351 cm^{-1} in B_1 , 1206 cm^{-1} in B_1 , 1106 cm^{-1} in A_1 ,
770 cm^{-1} Oberton, 625 cm^{-1} in B_2 .

Die Linie 2947 cm^{-1} wird - statt wie in Ref. (Sv 59) als Oberton - jetzt als Grundton der Rasse A_2 eingeordnet, weil sie im Ramanspektrum stark und im IR-Spektrum nicht auftritt. Die Vertauschung von 2903 cm^{-1} mit 2928 cm^{-1} im Vergleich zu Ref. (Sv 59) kommt wie folgt zustande: Nach BELLAMY (Be 64) haben Methylengruppen bei $2926 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ und bei $2853 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ je eine Gruppenstreckungsfrequenz. Letztere (2847 cm^{-1}) haben wir in der Rasse A_1 vorliegen, sie muß also zu $C^{(4)}H_2$ gehören. Auch erstere (2928 cm^{-1}) ordnen wir daher der Gruppe $C^{(4)}H_2$ zu, d.h. einer Schwingung der Rasse B_2 . Statt dieser in Ref. (Sv 59) in B_1 eingeordneten Schwingung nehmen wir die Wellenzahl 2903 cm^{-1} (in Ref. (Sv 59) in B_2) in B_1 an. Die Deutung von 1106 cm^{-1} statt 1206 cm^{-1} als Wellenzahl der ebenen =C-H-Deformationsschwingung (A_1) kann als experimentell gesichert gelten. Denn das in 1-Stellung methylierte Cyclopenten ((Ma 56), (Ak 56), (Fe 47)) zeigt die Linie 1106 cm^{-1}

nicht, während sie in dem in 3-Stellung methylierten ((Ma 56), (Fe 47)) auftritt. Hingegen erscheint die Linie 1206 cm^{-1} unabhängig davon, ob das Cyclopenten in 1- oder 3-Stellung methyliert ist. Auch der Wert des Depolarisationsgrades spricht dafür, 1106 cm^{-1} in A_1 und 1206 cm^{-1} in B_1 einzuordnen. Einen Anhaltspunkt dafür, daß die Wellenzahl 1351 cm^{-1} zu der zweiten ebenen =C-H-Deformationsschwingung (B_1) gehört, liefern ebenfalls die Ramanspektren des 1- bzw. 3-Methyl-Cyclopenten ((Fe 47), (Ma 56), (Ak 56)): Im letzteren tritt die Linie auf, im ersteren nicht. Dadurch, daß wir die Linie 772 cm^{-1} , die in Ref. (Sv 59) als =C-H-rocking-Schwingung der Rasse B_2 gedeutet wird, als Oberton (Rasse A_1) von 386 cm^{-1} auffassen, erhalten wir eine feste Schranke (0.74 bis 0.75) zwischem dem Depolarisationsgrad (berechnet aus der integrierten Intensität) der Linien in A_1 und dem der in den übrigen Rassen liegenden Linien. Die IR-Spektren der Äthyllderivate des Cyclopentens (Pi 59) ergeben, daß die =C-H-rocking-Schwingung (B_2) zu der starken Raman-Bande zwischen 600 und 700 cm^{-1} gehört; in der vorliegenden Arbeit ist ihr die Ramanlinie 625 cm^{-1} zugeordnet.

Um zu einem korrigierten Kraftfeld zu kommen, wurde an den PED-Werten zur Rechnung 'nach SVERDLOV/KRAINOV' festgestellt, welche Kraftkonstanten die neu zugeordneten Frequenzen beeinflussen. Zur Anpassung der =C-H-rocking-Schwingung (B_2) an 625 cm^{-1} wurden dann K_X , K_9 , U_{91}^{92} iteriert. K_X änderte sich dabei nicht, es wurde $K_9 = 0.273 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$ und $U_{91}^{92} = 0.0033 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$.

Die Anpassung der einen CH_2 - Kippschwingung der Rasse B_1 an 1206 cm^{-1} ergab sich, indem $A_{b3}^b = 0.6 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$ gesetzt wurde (in Ref. (Sv 59) ist $A_{b3}^b = 0.43 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$).

Durch Iteration der Kraftkonstanten K_{a2} , n_{a1}^{a2} , m_{ab}^{a1} und K_{b2} wurden darauf die Wellenzahlen 1106 cm^{-1} (A_1) und 1351 cm^{-1} (B_1) angenähert. Da hierbei die Diagonalkraftkonstante K_{a2} mit dem Wert $0.32 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$ kleiner wurde als die Wechselwirkungskraftkonstante a_{a1}^1 mit dem Wert $0.66 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$, wurde die Iteration von K_{a2} , n_{a1}^{a2} , m_{ab}^{a1} und K_{b2} bei einem Wert von $0.3 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$ für a_{a1}^1 wiederholt.

Die neuen Werte der variierten oder iterierten Kraftkonstanten findet man in Tabelle 9 b unter 'Diese Arbeit'. Gerechnet wurde mit Eingangskraftkonstanten in 10^6 cm^{-2} . Der Übersicht halber wurden in Tabelle 9 die Kraftkonstanten auch in $10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ gerundet aufgeführt. Die Umrechnung erfolgte nach der bei WOLKENSTEIN et al. (Wo 49) angegebenen Formel:
$$K \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 6.365 \cdot 10^{-2} K' \text{ cm}^{-2}.$$

Die Frequenzen, die mit den in Tabelle 9 unter 'Diese Arbeit' aufgeführten Kraftkonstanten berechnet wurden, findet man in Tabelle 10 unter 'Diese Arbeit'; die dazugehörigen PED-Werte enthält Tabelle 12, die daraus gefolgerte Zuordnung ist in Tabelle 2 unter 'Diese Arbeit' wiedergegeben. In Tabelle 10 wurden zum Vergleich auch die experimentellen Wellenzahlen aufgeführt, die den in der vorliegenden Arbeit berechneten entsprechen. Sofern die beiden Sätze von Kraftkonstanten, nämlich Ref. (Sv 59) und 'Diese Arbeit' voneinander stark abweichende Wellenzahlen ergaben, wurden in Tabelle 10 die beiden zugehörigen experimentellen Wellenzahlen in die entsprechende Zeile aufgenommen.

Nach der Rechnung ergeben sich als weitere Neuuzuordnungen (siehe Tabelle 2): 3052 cm^{-1} (B_1), 1024 cm^{-1} (A_2), $?/1432 \text{ cm}^{-1}$ (B_1), $?/1281 \text{ cm}^{-1}$ (B_1), $?/1130 \text{ cm}^{-1}$ (B_1) und $?/1046 \text{ cm}^{-1}$ (B_2).

Dadurch, daß hinsichtlich Mehrfachzuordnungen vorsichtiger verfahren wurde als in Ref. (Sv 59), wurde insgesamt eine Linie weniger zugeordnet als dort. Über die Richtigkeit der Zuordnung von 1024 cm^{-1} läßt sich aus den Spektren der Methyl-derivate ((Fe 47), (Ma 56) und (Ak 56)) nichts sagen. Jedoch ist die Zuordnung dieser Linie fraglich, da für die Punktgruppe C_{2v} eine Frequenz der Rasse A_2 im IR-Spektrum verboten ist, während im IR-Spektrum des Cyclopentens bei 1024 cm^{-1} eine Linie auftritt. Die neue Zuordnung erlaubt es, Kombinations- und Obertöne sinnvoll zu deuten. Eine endgültige Zuordnung wird sich jedoch erst dann ergeben, wenn auch die Schwingungsspektren von definiert deuteriertem Cyclopenten vorliegen werden. Der Preis dieser Verbindungen erwies sich auf eine Anfrage in der chemischen Industrie hin als zu hoch.

Tab.11 L-Matrix für die Rasse

	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆
S ₁	0.07932	0.00365	-0.00086	0.38379	-0.02321	0.05194
S ₂	0.04977	-0.04192	0.00387	-0.16535	0.05708	-0.03380
S ₃	0.00446	-0.04838	-0.05652	0.00451	0.07438	-0.01556
S ₄	-0.99967	-0.04311	-0.00432	0.02874	0.00189	0.00085
S ₅	-0.00786	0.08875	0.98228	0.00364	-0.02783	-0.03018
S ₆	-0.04192	0.98147	-0.08879	-0.00859	-0.02103	0.03023
S ₇	0.00331	-0.04443	0.07923	-0.03614	-0.01053	-0.07979
S ₈	-0.05188	-0.04010	0.00133	-0.17453	0.03713	-0.06447
S ₉	0.04954	0.07151	-0.05735	0.20008	-0.02969	0.12089
S ₁₀	0.05506	0.04523	-0.00285	0.50960	-0.08795	0.18001
S ₁₁	-0.00318	-0.00513	0.00153	-0.33508	0.05081	-0.11554
S ₁₂	-0.00238	0.02798	-0.01119	0.03741	-0.55827	-0.44875
S ₁₃	-0.02933	-0.00479	0.02926	-0.20205	-0.47676	0.49492
S ₁₄	-0.02822	-0.00357	-0.03139	-0.21042	0.06066	-0.03254
S ₁₅	0.00144	-0.01171	-0.05295	-0.03746	1.07466	0.93071
S ₁₆	0.00950	-0.05805	-0.00201	0.19779	0.93725	-1.05744

	Q ₁₈	Q ₁₉	Q ₂₀	Q ₂₁	Q ₂₂	Q ₂₃
S ₂₄	0.05218	-0.04075	-0.04967	-0.17196	-0.09270	-0.09912
S ₂₅	0.00057	-0.04283	-0.01545	-0.08948	-0.07882	0.18170
S ₂₆	1.00073	0.02792	0.00378	0.01184	-0.00004	0.00534
S ₂₇	-0.02755	0.98606	0.03848	-0.01001	-0.00218	0.00210
S ₂₈	-0.15945	-0.03989	-0.02658	0.10899	0.04214	0.17709
S ₂₉	0.04424	0.07851	0.06396	0.13007	0.09558	-0.11240
S ₃₀	0.03479	0.04416	0.09604	0.99078	-0.19323	0.10901
S ₃₁	-0.12466	0.00427	0.06947	1.09977	-0.15109	0.28610
S ₃₂	0.00040	0.03141	0.05879	0.28139	0.99083	-0.78085
S ₃₃	-0.02798	-0.00156	-0.01837	-0.09582	0.89312	0.94390
S ₃₄	-0.02518	-0.00882	0.71279	-0.08981	-0.03554	0.05345
S ₃₅	0.00655	-0.05692	-1.41965	0.04935	-0.02196	0.00324

A_1 und B_1 in amu $^{-\frac{1}{2}}$

Q_7	Q_8	Q_9	Q_{10}	Q_{11}
-0.02609	0.00121	0.09497	0.00888	-0.00685
0.18195	-0.09123	0.25982	0.12620	0.07624
-0.18458	0.10439	-0.07479	0.28443	-0.03068
-0.00012	0.00219	0.01700	0.01016	-0.00023
-0.00433	-0.00086	0.00457	0.01054	-0.00434
-0.00169	0.00588	0.00826	0.01285	0.00638
0.19217	-0.07450	0.22987	-0.09098	-0.26515
-0.05968	0.05343	-0.06213	0.09159	-0.15663
-0.07621	-0.00075	-0.10041	-0.02726	0.34413
0.12586	-0.85723	-0.33727	0.13144	-0.07208
-0.06609	0.80380	0.39940	-0.22303	0.22872
-0.06596	-0.01855	-0.05289	0.00939	0.10045
0.00434	0.05042	0.04340	-0.00869	-0.12787
-1.25046	-0.26703	0.16713	-0.10457	-0.08204
-0.05440	0.10523	-0.11468	0.06739	0.05705
0.06337	-0.09546	0.01137	0.04212	-0.07881

Q_{24}	Q_{25}	Q_{26}
0.19750	0.26521	0.04985
-0.32889	0.14973	-0.09843
-0.00205	-0.00207	-0.00407
0.00076	0.00306	-0.00232
-0.30464	-0.15336	0.42319
0.17974	-0.21496	-0.22152
0.18351	0.27124	-0.20325
-0.12113	0.11788	0.21993
-0.10863	0.16164	0.12393
0.05806	0.05580	-0.14286
-0.02189	0.02935	0.08834
-0.12680	0.14559	0.03927

Tab. 12 PED-Werte der Schwingungsfrequenzen und Zentrifugalstö-
 berechnet mit den Kraftkonstanten, die Tab. 9 unter 'Diese Arbei-
 die berechneten Wellenzahlen dar. Alle PED-Werte, deren Betrag u-
 aufgeführt wurden auch die Spalten der Kraftkonstanten U_{b2}^{b3} , n_{cd}^{bc}
 trag von 1 % enthalten.

	K_{q1}	K_{q5}	K_{q3}	K_{x_c}	$U_{x_c}^{x_d}$	$U_{x_c}^{x_d}$	$U_{x_c}^{x_d}$	H_{bc}	A_{bc}^b	m_{bc}^{b2}	l_{bc}^{b3}	l_{bc}^{c3}	m_{c5}^{c4}	n_{c5}^{c3}	m_{cd}^{c3}	K_{bc}	K_a	A_{a1}^a	A_{ab}^a	
3054 2909 2847 1616 1473 1431 1271 1102 966 905 613	99		99														1			
		99							-1	1						2	87	7	-8	
													3							
													-2			-2		2		
									-3			4				6				
																	1	15	6	-2
								2	-5											
									-6											
									8	-2	3					5	37			
2957 1288 1184 981 833 414	cm ⁻¹		102									3	9	2						
				2	-1	1	-2					3	-5							
				8	-5	7	2						-3							
			1			-1					-2	-4								
				61	-38	6	-2													
3040 2907 1458 1349 1290 1216 1152 919 691	cm ⁻¹	100																		
			100																	
									-2	2							1			
									-1			4	-10	2	2					
												4	9	-1	2	1				
									-2	-2						3				
								-2	-11	-2					-2	6				
								2	2				1		-2	12				
2958 2894 1284 1065 718 645 253	cm ⁻¹		2	100																
		100	2																	
												2	6	1						
					4	2	-1	-2				-2	3							
												-3	-11	-2						
		2										-1	-3							
					59	37	-2													
D_J D_K D_{JK}					1				-3		-1				-2	-13	-5			
									-5	-1	-2				-3	-21	-3			
									-4	-1	-1				-2	-17	-4			

ungskonstanten D_J , D_K und D_{JK} in Prozent,
 it' gibt. Die Größen in Spalte 1 stellen
 unter 1 % liegt, sind weggelassen. Nicht
 und n_{ab}^{ae} , da sie jeweils nur einen Bei-

K_b	A_{b2}	A_{b3}	A_{ab}	a_{34}	a_{b3}	K_α	1_{b3}^{34}	K_{a2}	n_{a1}^{a2}	m_{ab}^{a1}	K_{b2}	K_{b3}	1_{b3}^{b4}	m_{ab}^{b3}	K_{ab}	K_x	K_s
8 3	-3	3	2			1		2			8	3			1		
		-7		-2	1	72	7					25					
				-3	1	74	7					22					
32	1	-4	-1								1	97	-4	1	3		
12	6	5				1		27	-7		50	6					
59	-9	10	-3			1		9	-2		10	3			7		
90	2	3	2					3			2	1			2		
14	-1	-7	-5			2		7	-2	-1	1	9		2	30		
					-2							83	3				5
												94	4				
												31	1		9	51	
					-3							74	3		19	13	
												11			58	4	
16		-3		-3	1	73	7					24					
7	-9		-2					34	9		44	5					
		-9									2	106	-4				
22		-40	-2					3				101	-4	3	3		
84	3	8	-8								2	1			8		
83	8	8	-8			2					7	4			3		
19	-2	-1	8					5	1	3	7	9		-1	45		
					-1												
					-2												
					-3							87	3				2
					-6							93	4				21
					-2							94	4				77
												27	1				
												5					
-49		5	-1					-2			-1	-4			-17		
-36		6	-2					-3			-2			-1	-27		
-41		6	-2					-2			-2	-3		-1	-23		

störungskonstanten berechnet, um ihre Variabilität zu zeigen. Die Numerierung ist dabei die gleiche wie hier in der Aufzählung. Die berechneten Zentrifugalstörungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sind in der Tabelle 13 aufgeführt.

Tab. 13 Berechnete Zentrifugalstörungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$
in $10^{85} \text{ sec}^2 \cdot (\text{gcm}^2)^{-3}$

Nr. der Berechnung		τ_{xxxx}	τ_{xxyy}	τ_{xxzz}	τ_{yyyy}
1)	'Nach SVERDLOV/ KRAINOV'	-5.25925	1.43597	-0.98475	-5.39739
2)	Diese Arbeit	-5.26590	1.48069	-0.96487	-5.52443
3)	Diese Arbeit zu 'harmon.' Frequenzen	-5.11745	1.46468	-0.93243	-5.39495
	τ_{yyzz}	τ_{zzzz}	τ_{xyxy}	τ_{yzyz}	τ_{zxzx}
1)	-1.20044	-0.63530	-2.76622	-0.06552	-0.06961
2)	-1.21800	-0.63064	-2.84864	-0.06552	-0.06975
3)	-1.18714	-0.61165	-2.78738	-0.05728	-0.06058

Tab. 14 Berechnete Zentrifugalstörungskonstanten D_J , D_K , D_{JK}
in 10^{-8} cm^{-1}

		D _J	D _K	D _{JK}
1)	'Nach SVERDLOV/ KRAINOV'	7.81	4.98	-11.80
2)	Diese Arbeit	7.94	5.10	-12.06
3)	Diese Arbeit zu 'harmon.' Frequenzen	7.73	5.02	-11.80

6.4. Berechnete Werte für die Zentrifugalstörungskonstanten

Die aus den τ -Werten nach der Formel (2.28) berechneten Werte für die Zentrifugalstörungskonstanten D_J , D_K und D_{JK} zeigt Tabelle 14, die zur Berechnung Nr. 2 gehörenden PED-Werte findet man in Tabelle 12. Die PED-Tabelle zeigt für D_J , D_K und D_{JK} fast nur negative Werte. Da alle in der PED-Tabelle vorkommenden Kraftkonstanten (bis auf 1_{bc}^{b3}) positiv sind, bedeuten negative PED-Werte, daß $\frac{\partial D}{\partial f} r$ durchweg < 0 . Das Vorzeichen der D-Werte ist also vernünftig definiert, denn man erwartet eine zunehmende Zentrifugalstörung, wenn die Kraftkonstanten abnehmen.

Die PED-Werte von D_J , D_K und D_{JK} sind für die Kraftkonstanten K_b , K_{ab} und K_{bc} dem Betrage nach am größten. Das ist sinnvoll, denn bei der Änderung der Rotationsenergie infolge der Zentrifugalstörung sollte das Ringgerüst mit seinen im Vergleich zu den Wasserstoffatomen schweren Kohlenstoffatomen den wesentlichen Beitrag liefern.

Es gibt allerdings keine Schwingungsfrequenz mit dem gleichen Verhältnis der PED-Werte verschiedener Kraftkonstanten insbesondere von K_b , K_{ab} und K_{bc} zueinander wie bei den Zentrifugalstörungskonstanten. Man kann also die Zentrifugalstörungskonstante D_J nicht mit einer einzigen Normalschwingung identifizieren wie es bei der versuchsweisen Anwendung der für 2-atomige Moleküle geltenden KRATZER-Formel (He 53) getan werden muß. Es sei noch einmal daran erinnert, daß die Berechnung Nr. 2 auf der neuen Zuordnung basiert. Die D-Werte der Berechnung Nr. 1 (alte Zuordnung) und der Berechnung Nr. 2 (neue Zuordnung) weichen aber nur um maximal 2 % voneinander ab. In beiden Rechnungen haben K_b , K_{ab} und K_{bc} dieselben Werte, während vier andere Kraftkonstanten, die an den PED-Werten der Zentrifugalstörungskonstanten mit mehr als 1 % beteiligt sind, sich in den Berechnungen Nr. 1 und Nr. 2 unterscheiden. Das ist die quantitative Formulierung dafür, daß sich bezüglich der neun Normalschwingungen des Ringgerüsts die beiden Zuordnungen (Ref. (Sv 59) und 'Diese Arbeit') nicht und die beiden Frequenzanpassungen nur geringfügig unterscheiden.

Da die Ringschwingungen den Hauptanteil an der Zentrifugalstörung haben, ist also die geringe Abweichung der D-Werte für die Berechnungen Nr. 1 und 2 nicht verwunderlich.

Die Differenz zwischen den unter Nr. 2 und unter Nr. 3 berechneten D-Werten ist ebenfalls klein (maximal 3 %). Auch das ist eine Folge davon, daß das Ringgerüst den Hauptanteil der Zentrifugalstörung liefert. Der anharmonische Anteil an den Ringschwingungen ist nämlich klein. Infolgedessen ist der Unterschied der in Nr. 2 und Nr. 3 berechneten Ringschwingungsfrequenzen gering. Demnach unterscheiden sich die zugehörigen Normalkoordinaten nicht wesentlich und die D-Werte der Berechnungen Nr. 2 und Nr. 3 haben nahezu gleiche Werte.

Weil die Zentrifugalstörungskonstanten eine Eigenschaft des Ringgerüsts beschreiben, liegt es nahe, bei Ringmolekülen auf eine Anpassung der berechneten an die gemessenen Zentrifugalstörungskonstanten mit Hilfe einer Iteration der Kraftkonstanten zu verzichten. Denn diejenigen Kraftkonstanten, die man dabei iterieren könnte, sind wegen der sicheren Zuordnung der sieben ebenen Ringschwingungsfrequenzen schon so gut bekannt, daß man sie durch Anpassung der berechneten an die stark fehlerbehafteten experimentellen D-Werte nicht genauer bekommen kann.

Das gilt auch für die Verwendung experimenteller D-Werte bei der Kraftkonstanteniteration anderer Ringmoleküle (Meßwerte sind in (Mo 65) zitiert; neuere Meßwerte: (Bu 65), (Lu 65), (Be 66)).

Nachdem weder eine Zuordnungsänderung für Schwingungen außerhalb des Ringkerns noch eine Anharmonizitätskorrektur die D-Werte wesentlich verändert haben, kann man schließen, daß auch die Verwendung von Gasfrequenzen die D-Werte kaum korrigieren würde; denn beim Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand bekommen nur die Schwingungen der C-H-Gruppen wesentlich andere Werte. Der Fehler der berechneten D-Werte muß also in erster Linie in den geometrischen Angaben, im Modell, gesucht werden.

Das gewählte Modell geht auf zweierlei Weise in die τ -Werte

ein: 1. Über die t -Werte (2.22b), d.h. über die Koeffizienten $a_k^{\alpha\alpha}$ und $a_k^{\alpha\beta}$ (2.16), d.h. über die Gleichgewichtskoordinaten der Atome; 2. über die Gleichgewichtsträgheitsmomente. Während es leicht wäre, mit letzteren eine Fehlerrechnung anzustellen - man hätte nur den Unterschied zwischen den gemessenen Trägheitsmomenten und denen des Modells als Fehler einzusetzen - ist es nicht möglich, über die Fehler der Atomkoordinaten exakte Angaben zu machen, solange die Struktur des Cyclopentens nicht genau bekannt ist. Aus diesem Grund wurde auf eine Fehlerrechnung für die τ -Werte und D -Werte verzichtet.

6.5. Nichtdiagonalelemente der Rotationsenergie

Es muß jetzt numerisch geprüft werden, ob die Nichtdiagonalelemente der Rotationsenergie $(H')_{K,K+2}$ und $(H')_{K,K+4}$ für Cyclopenten wesentlich kleiner sind als die Diagonalelemente.

Die nicht von vorneherein verschwindenden Größen sind δ_J , R_4 , R_5 und R_6 . $\frac{\delta_J}{hc}$, $\frac{R_5}{hc}$ und $\frac{R_6}{hc}$ zeigt Tabelle 15. Man kann nicht unmittelbar sehen, was das Nichtverschwinden der Linearkombinationen der τ -Werte (siehe Seite 11, (2.23) bis (2.26)) bedeutet; daher ist es überflüssig, die Werte für diese Linearkombinationen anzugeben. Bei der Berechnung der Rotationsenergie sind vielmehr die Größen δ_J , R_5 und R_6 wichtig, die im Falle der Gültigkeit von (2.23) bis (2.26) verschwinden. δ_J ist ungleich Null, weil (2.23) nicht streng gilt, R_5 ist ungleich Null, weil (2.23), (2.25) und (2.26) nicht streng gelten, R_6 ist ungleich Null, weil (2.24) nicht streng gilt. R_6 ist ein Maß dafür, daß das Cyclopenten nicht die Symmetrie des Cyclopentans hat, sondern zur Punktgruppe C_{2v} gezählt wird.

Tab. 15 Weitere nicht-verschwindende Elemente aus dem Ausdruck für die Rotationsenergie (2.27), (2.28)

Nr. der Be- Rechnung	D_{xx}	D_{yy}	$\frac{\delta J}{\hbar c}$
1)	$3.38 \frac{10^{31}}{g \text{ cm}^2}$	$3.37 \frac{10^{31}}{g \text{ cm}^2}$	$-0.0537 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
2)	$3.46 \frac{10^{31}}{g \text{ cm}^2}$	$3.45 \frac{10^{31}}{g \text{ cm}^2}$	$-0.1008 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
3)	$3.39 \frac{10^{31}}{g \text{ cm}^2}$	$3.38 \frac{10^{31}}{g \text{ cm}^2}$	$-0.108 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
	$\frac{R_6}{\hbar c}$	$\frac{R_5}{\hbar c}$	
1)	$-0.239 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	$0.0539 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	
2)	$-0.229 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	$0.0447 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	
3)	$-0.223 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	$0.0426 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	

Wir wollen jetzt R_4 , die am stärksten kritische Größe, abschätzen. Nach (2.28) ist $R_4 = \frac{1}{8} \hbar^2 (\mathfrak{G}_{xx} - \mathfrak{G}_{yy} - (D_{xx} - D_{yy})) + \delta_J J(J+1)$.

Wenn wir näherungsweise $\mathfrak{G}_{\alpha\alpha} = \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^e}$ setzen, ergibt sich mit den Trägheitsmomenten des angenommenen Modells:

$I_{xx}^e = 1.14476 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$ und $I_{yy}^e = 1.1942 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$ (siehe Tabelle 6) ein Wert von $\mathfrak{G}_{xx} - \mathfrak{G}_{yy}$ in der Größenordnung $\frac{10^{36}}{g \text{ cm}^2}$.

$D_{xx} - D_{yy}$ liegt in der Größenordnung $\frac{10^{29}}{g \text{ cm}^2}$, ist also bei der vorliegenden Genauigkeit gegen $\mathfrak{G}_{xx} - \mathfrak{G}_{yy}$ zu vernachlässigen. Man erhält $\frac{R_4}{\hbar c} = 0.00254 \text{ cm}^{-1} + \frac{\delta_J}{\hbar c} J(J+1)$. $\frac{\delta_J}{\hbar c}$ liegt in der Größenordnung von 10^{-9} cm^{-1} , ist also für die experimentell inter-

essanten J-Werte gegenüber dem ersten Glied vernachlässigbar klein. Ebenso ist $\frac{R_5}{\hbar c}$, das in der Größenordnung von 10^{-10} cm^{-1}

liegt, klein gegen $\frac{R_4}{hc}$. Der mit $\frac{R_4}{hc} = 2.54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu vergleichende Koeffizient in dem Ausdruck für R_0 ist $\frac{1}{4} \frac{1}{hc} \mathbb{H}^2 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$, da beide Größen mit einem in J quadratischen Ausdruck multipliziert werden. $\frac{1}{4} \frac{1}{hc} \mathbb{H}^2 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$ liegt in der Größenordnung 10^{-1} cm^{-1} . Also sind die Nichtdiagonalglieder der Form $(H')_{K, K \pm 2}$ um zwei Größenordnungen kleiner als die Diagonalglieder der Rotationsenergiematrix.

R_6 , das in den Elementen der Form $(H')_{K, K \pm 4}$ vorkommt, ist mit einem Polynom vierten Grades in J zu multiplizieren. $\frac{R_6}{hc}$ liegt in der Größenordnung 10^{-9} cm^{-1} . Bis zu den größten in den experimentellen Arbeiten zugeordneten J-Werten bringt also $(H')_{K, K \pm 4}$ keinen mit R_0 vergleichbaren Beitrag zur Rotationsenergie.

Wenn man daher beim Cyclopenten die Rotationsenergiematrix bis zu solchen J-Werten betrachtet, die experimentell noch interessant sind, kann man die Nichtdiagonalelemente vernachlässigen.

6.6. Vergleichbarkeit der Zentrifugalstörungskonstanten mit dem Experiment

Wie eben gezeigt, darf man bei Cyclopenten die Eigenwerte der Rotationsenergie mit Hilfe der Störungsrechnung ermitteln. In erster Ordnung ergibt sich dann (2.29), wobei die D-Werte nach (2.28) zu berechnen sind. Die D-Werte stellen also diejenigen Linearkombinationen der $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ dar, die man bei Cyclopenten - wie allgemein bei einem symmetrischen Kreisel - mit dem Experiment vergleichen kann. Zur Zeit ist allerdings ein Vergleich aller drei berechneten D-Werte des Cyclopentens mit Meßwerten nicht möglich, da nur Meßergebnisse vom S-Zweig des Rotations-Ramanspektrums vorliegen.

Der S-Zweig entsteht durch Übergänge, die der Auswahlregel $\Delta J = +2$ gehorchen. Außerdem gilt für alle erlaubten Übergänge

im Rotations-Raman-Spektrum eines fast-symmetrischen Kreiseis der Punktgruppe C_{2v} die Auswahlregel $\Delta K=0$ (siehe Seite 441 in (He 64)). Damit ergibt sich als Übergangsfrequenz $\Delta\nu$ (in cm^{-1}):

$$ch \Delta\nu = \left(\hbar^2 (\overline{\sigma}_{xx} + \overline{\sigma}_{yy} - D_{xx} - D_{yy}) - 6 D_J \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) - 4 D_{JK} K^2 \left(J + \frac{3}{2} \right) - 8 D_J \left(J + \frac{3}{2} \right)^3 .$$

$D_{xx} + D_{yy}$, das sechs Zehnerpotenzen kleiner ist als $\overline{\sigma}_{xx} + \overline{\sigma}_{yy}$ (siehe Tabelle 15), kann man gegenüber $\overline{\sigma}_{xx} + \overline{\sigma}_{yy}$ vernachlässigen. Damit entspricht dieser Ausdruck der Formel, die in den experimentellen Arbeiten zur Ermittlung der Zentrifugalstörungskonstanten ((Su 64), (Su 65), (Mo 65)) verwendet wird ($\Delta\nu$ in cm^{-1}):

$$|\Delta\nu| = (4\tilde{B}_0 - 6D_J) \left(J + \frac{3}{2} \right) - 4D_{JK} K^2 \left(J + \frac{3}{2} \right) - 8D_J \left(J + \frac{3}{2} \right)^3 \quad (6.1)$$

mit

$$\tilde{B}_0 = \frac{1}{2}(A_0 + B_0), \quad A_0 = \frac{\hbar}{4\pi c I_a} \quad \text{und} \quad B_0 = \frac{\hbar}{4\pi c I_b} ;$$

I_a entspricht I_{xx} , I_b entspricht I_{yy} .

Während die Anwendbarkeit dieser Formel in (Su 64), (Su 65) und (Mo 65) nur qualitativ aus dem Charakter des Rotations-Raman-Spektrums gefolgert wird, ist sie jetzt - zumindestens für das verwendete Modell - quantitativ nachgewiesen.

6.7. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werten von D_J und D_{JK}

Die beiden experimentellen Arbeiten, die 1964/65 zum Thema 'Zentrifugalstörungskonstanten von Cyclopenten' erschienen sind, sind einander in Tabelle 4 gegenübergestellt. Man sieht: MONOSTORI/WEBER (Mo 65) haben mit einer um den Faktor drei höheren Auflösung gearbeitet und ein Spektrogramm mehr gemessen als SUBBOTIN et al. ((Su 64), (Su 65)). Das rechtfertigt jedoch nicht, daß sie eine zusätzliche fünfte Stelle bei den Wellenzahlen angeben, denn sie erwähnen wie die andere Autorengruppe eine mittlere Reproduzierbarkeit der gemessenen Rotations-Raman-Linien von 0.03 cm^{-1} . Das graphische Auswertungs-

verfahren von MONOSTORI/WEBER hat zur Folge, daß sich $4 D_{JK} K^2$ als Fehler von B_0 auswirkt. Das mittlere K^2 zu festem J ist $\overline{K^2} = \frac{2 \sum K^2}{J} = \frac{(J+1)(J+\frac{1}{2})}{3}$; für große J ist also $\overline{K^2} \approx \frac{J^2}{3}$. Wenn wir das D_{JK} der vorliegenden Arbeit zugrunde legen ($|D_{JK}| \approx 12 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$), dann wird für $J=50$: $4 |D_{JK}| K^2 \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Das bedeutet eine Ungenauigkeit von $\tilde{B}_0$ auf der vierten Kommastelle. Es scheint danach, daß MONOSTORI/WEBER die Genauigkeit ihrer Ergebnisse überschätzt haben.

Im Gegensatz dazu haben SUBBOTIN et al. (Su 65) so große Fehler für ihre Ergebnisse angegeben, daß ihre D -Werte kaum mehr als eine Abschätzung für diese Größen darstellen.

Angesichts dieser Tatsachen möchte die vorliegende Arbeit keiner der beiden experimentellen Arbeiten den Vorzug geben.

Tab. 16 Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten von D_J und D_{JK} . Die Einheit ist cm^{-1} .

	experimentell		theoretisch
	(Su65)	(Mo65)	(Diese Arbeit)
D_J	$(3 \pm 5) 10^{-7}$	$(3.75 \pm 1.25) 10^{-8}$	$7.9 \cdot 10^{-8}$
D_{JK}	$-(2 \pm 7) 10^{-6}$	-	$-12.1 \cdot 10^{-8}$

Eine Entscheidung ist auch mit Hilfe der berechneten D -Werte nicht möglich, denn (siehe Tabelle 16) der berechnete D_J -Wert liegt mit abgerundet $8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ zwischen dem der russischen ($3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$) und dem der amerikanischen ($3.75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$) Autoren.

Man kann aber wohl die Lage des berechneten D_J -Wertes im Intervall zwischen den beiden gemessenen D_J -Werten sowie innerhalb der Fehlergrenzen, die SUBBOTIN et al. (Su 65) angeben, zusammen mit der Lage des berechneten D_{JK} -Wertes innerhalb der Fehlergrenzen des gemessenen D_{JK} -Wertes (Su 65) als Beweis für die Richtigkeit der Rechnung ansehen.

7. Zusammenfassung

Die Schwingungsspektren (Raman und Infrarot) von flüssigem Cyclopenten wurden neu vermessen, woraus sich einige Änderungen an der bisherigen Zuordnung des Schwingungsspektrums ergaben. Entsprechend der neuen Zuordnung wurden die Kraftkonstanten für ein Modell des Cyclopentens mit ebenem Ringgerüst korrigiert und die zugehörige Transformation auf Normalkoordinaten berechnet. Diese Berechnung erfolgte mit Hilfe von abhängigen inneren Koordinaten.

Es wurden neue Formeln angegeben, die es erlauben, auch die Zentrifugalstörungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ und ihre Ableitungen nach den Kraftkonstanten mit Hilfe von abhängigen inneren Koordinaten zu berechnen. Das Verfahren zur Berechnung der τ -Werte und der daraus sich ergebenden, experimentell zugänglichen Zentrifugalstörungskonstanten D_J , D_K und D_{JK} sowie der zu den D-Werten gehörenden 'Potential Energy Distribution' (PED) wurde für die elektronische Rechenmaschine Telefunken TR4 der Bayerischen Akademie der Wissenschaften programmiert. Die numerische Durchführung ergibt für die τ -Werte in $10^{85} \text{sec}^2 (\text{gcm}^2)^{-3}$

$$\begin{aligned}\tau_{xxxx} &= -5.27, \tau_{xxyy} = 1.48, \tau_{xxzz} = -0.96, \\ \tau_{yyyy} &= -5.52, \tau_{yyzz} = -1.22, \tau_{zzzz} = 0.63, \\ \tau_{xyxy} &= -2.85, \tau_{yzyz} = -0.07, \tau_{zxzx} = -0.07, \\ &\text{weiter}\end{aligned}$$

$$D_J = 7.9 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-1}, D_K = 5.1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-1}, D_{JK} = -12.1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-1}.$$

Da Cyclopenten nur ein fast-symmetrischer Kreisel ist, wurde die Anwendbarkeit der für einen symmetrischen Kreisel geltenden Formel $|\Delta v| = (4 \tilde{B}_0 - 6 D_J) (J + \frac{3}{2}) - 4 D_{JK} K^2 (J + \frac{3}{2}) - 8 D_J (J + \frac{3}{2})^3$ auf das gemessene ((Su 65), (Mo 65)) reine Rotations-Raman-spektrum untersucht und bestätigt. Der Vergleich der bisher gemessenen mit den berechneten Werten der Zentrifugalstörungskonstanten D_J und D_{JK} ergab, daß der berechnete D_J -Wert im Intervall zwischen den beiden gemessenen D_J -Werten sowie innerhalb der Fehlergrenzen der einen experimentellen Arbeit (Su 65) liegt. Der berechnete D_{JK} -Wert liegt innerhalb der

Fehlergrenzen des gemessenen D_{JK} -Wertes.

Die berechneten Werte stimmen also befriedigend mit den experimentellen Literaturwerten überein. Damit wurde zum ersten Mal der Formalismus zur Berechnung der Zentrifugalstörungskonstanten mit Hilfe von abhängigen inneren Koordinaten mit Erfolg angewandt. Das gewählte Molekülbeispiel, Cyclopenten, stellt das erste Ringmolekül dar, dessen Zentrifugalstörungskonstanten berechnet wurden.

Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller danke ich für die Arbeitsmöglichkeit an seinem Lehrstuhl und für sein Interesse an dieser Arbeit. Mein Dank gilt vor allem Herrn Dr. G. Strey für Hinweise und Diskussionen. Den Herren Dipl.Phys.M. Wahl und Dipl.Phys. K. Seevogel möchte ich für die Hilfe bei den Aufnahmen der Raman- bzw. Infrarot-Spektren danken, ebenso Herrn Dr. H.W. Schrötter für Hinweise. Der Stiftung Volkswagenwerk danke ich für das Promotionsstipendium, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Möglichkeit, am Leibniz-Rechenzentrum den numerischen Teil der Arbeit durchzuführen.

8. Anhang

B-Matrix

Nicht aufgeführte Elemente sind gleich Null.

$$B(1,2) = - B(1,5) = -1;$$

$$B(2,2) = - B(2,14) = - B(3,5) = B(3,8) = - \cos 0_1 ;$$

$$B(2,1) = - B(2,13) = B(3,4) = - B(3,7) = - \sin 0_1 ;$$

$$B(4,11) = - B(4,14) = B(5,8) = - B(5,11) = - \cos(0_1+0_2) ;$$

$$B(4,10) = - B(4,13) = - B(5,7) = B(5,10) = - \sin(0_1+0_2) ;$$

$$B(6,5) = - B(6,20) = - B(7,2) = B(7,17) = B(19,16)$$

$$= B(20,19) = - B(21,19) = - B(22,16) = \cos 0_4 ;$$

$$B(6,4) = - B(6,19) = B(7,1) = - B(7,16) = B(19,17)$$

$$= - B(20,20) = - B(21,5) = B(21,20) = B(22,2) = - B(22,17)$$

$$= \sin 0_4 ; B(8,10) = - B(8,31) = B(9,10) = - B(9,28)$$

$$= - \frac{\cos \phi_2}{\sin(0_1+0_2)} ; B(8,12) = - B(8,33) = - B(9,12) = B(9,30)$$

$$= - \frac{(\sin^2(0_1+0_2) - \cos^2 \phi_2)^{-\frac{1}{2}}}{\sin(0_1+0_2)} ;$$

$$B(10,14) = - B(10,38) = B(11,14) = - B(11,35) = - B(12,8)_{0_2} ;$$

$$= B(12,26) = - B(13,8) = B(13,23) = \cos \phi_1 (\cos 0_1 - \sin 0_1 \tan \frac{0_2}{2}) ;$$

$$B(10,13) = - B(10,37) = B(11,13) = - B(11,34) = B(12,7)$$

$$= - B(12,25) = B(13,7) = - B(13,22) = \cos \phi_1 (\sin 0_1 + \cos 0_1 \tan \frac{0_2}{2}) ;$$

$$B(10,15) = - B(10,39) = - B(11,15) = B(11,36) = B(12,9)$$

$$= - B(12,27) = - B(13,9) = B(13,24) = \frac{(\cos^2 \frac{0_2}{2} - \cos^2 \phi_1)^{-\frac{1}{2}}}{\cos \frac{0_2}{2}} ;$$

$$B(14,8) = - B(14,14) = - B(17,11) = B(18,11) = - \frac{R \sin(0_1+0_2)}{c} ;$$

$$B(14,7) = B(14,13) = B(17,10) = B(18,10) = - \frac{R \cos(0_1+0_2)}{c} ;$$

$$B(14,10) = \frac{2 R \cos(0_1+0_2)}{c} ;$$

$$B(15,2) = - B(15,14) = - B(16,5) = B(16,8)$$

$$= - B(17,2) = B(18,5) = B(19,14) = - B(20,8) = R \frac{\sin 0_1}{b} ;$$

$$B(15,1) = B(16,4) = R \left(\frac{1}{a} - \frac{\cos 0_1}{b} \right) ;$$

$$B(15,4) = B(16,1) = - B(21,1) = - B(22,4) = - B(38,6) \\ = - B(39,3) = - \frac{R}{a} ;$$

$$B(15,13) = B(16,7) = B(17,1) = B(18,4) = - B(19,13) \\ = - B(20,7) = \frac{R \cos O_1}{b} ;$$

$$B(17,14) = - B(18,8) = R \left(\frac{\sin O_1}{b} - \frac{\sin (O_1+O_2)}{c} \right) ;$$

$$B(17,13) = B(18,7) = R \left(\frac{\cos (O_1+O_2)}{c} - \frac{\cos O_1}{b} \right) ;$$

$$B(19,2) = - B(20,3) = R \left(- \frac{\sin O_1}{b} - \frac{\sin O_4}{r} \right) ;$$

$$B(19,1) = B(20,4) = R \left(\frac{\cos O_1}{b} - \frac{\cos O_4}{r} \right) ;$$

$$B(21,4) = B(22,1) = R \left(\frac{\cos O_4}{r} - \frac{1}{a} \right) ;$$

$$B(23,11) = B(24,11) = - B(25,11) = - B(26,11) \\ = R \left(\frac{\cos (O_1+O_2)}{R \sin \phi_2} - \frac{\cos \phi_2 \cos (O_1+O_2)}{c \sin \phi_2} \right) ;$$

$$B(23,10) = B(24,10) = B(25,10) = B(26,10) \\ = R \left(\frac{\cos \phi_2 \cos^2 (O_1+O_2)}{c \sin \phi_2 \sin (O_1+O_2)} + \frac{\sin^2 (O_1+O_2) - \cos^2 \phi_2}{R \sin \phi_2 \sin (O_1+O_2)} \right) ;$$

$$B(23,12) = - B(24,12) = B(25,12) = - B(26,12) \\ = \frac{R - c \cos \phi_2}{c \sin \phi_2} \frac{(\sin^2 (O_1+O_2) - \cos^2 \phi_2)^{-\frac{1}{2}}}{\sin (O_1+O_2)} ;$$

$$B(23,14) = B(24,14) = - B(25,8) = - B(26,8) \\ = R \frac{\cos \phi_2 \cos (O_1+O_2)}{c \sin \phi_2} ;$$

$$B(23,13) = B(24,13) = B(25,7) = B(26,7) \\ = - \frac{R \cos \phi_2 \cos^2 (O_1+O_2)}{c \sin \phi_2 \sin (O_1+O_2)} ;$$

$$B(23,15) = - B(24,15) = B(25,9) = - B(26,9) \\ = - \frac{R (\sin^2 (O_1+O_2) - \cos^2 \phi_2)^{-\frac{1}{2}}}{c \sin \phi_2 \sin (O_1+O_2)} ;$$

$$B(23,32) = B(24,29) = - B(25,32) = - B(26,29) = - \frac{\cos(O_1+O_2)}{\sin \phi_2} ;$$

$$B(23,31) = B(24,28) = B(25,31) = B(26,28)$$

$$= \frac{\cos^2 \phi_2 - \sin^2(O_1+O_2)}{\sin \phi_2 \sin(O_1+O_2)} ; B(23,33) = - B(24,30) = B(25,33)$$

$$= - B(26,30) = \frac{\cos \phi_2}{\sin \phi_2} \frac{(\sin^2(O_1+O_2) - \cos^2 \phi_2)^{-\frac{1}{2}}}{\sin(O_1+O_2)} ;$$

$$B(27,2) = B(28,2) = - B(29,5) = - B(30,5)$$

$$= - \frac{R \sin O_1 \cos \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{b \sin \phi_1} ;$$

$$B(27,1) = B(28,1) = B(29,4) = B(30,4)$$

$$= \frac{R \cos O_1 \cos \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{b \sin \phi_1} ;$$

$$B(27,3) = - B(28,3) = B(29,6) = - B(30,6)$$

$$= R \frac{(\cos^2 \frac{O_2}{2} - \cos^2 \phi_1)^{-\frac{1}{2}}}{b \sin \phi_1 \cos \frac{O_2}{2}} ;$$

$$B(27,14) = B(28,14) = - B(29,8) = - B(30,8) = R \left(- \frac{\cos O_1 \sin \phi_1}{R} \right.$$

$$\left. + \frac{\sin O_1 \cos \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{b \sin \phi_1} - \frac{\sin O_1 \cos^2 \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{R \sin \phi_1} \right) ;$$

$$B(27,13) = B(28,13) = B(29,7) = B(30,7) = R \left(- \frac{\sin O_1 \sin \phi_1}{R} \right.$$

$$\left. + \frac{\cos O_1 \cos^2 \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{R \sin \phi_1} - \frac{\cos O_1 \cos \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{b \sin \phi_1} \right) ;$$

$$B(27,15) = - B(28,15) = B(29,9) = - B(30,9)$$

$$= \frac{(b \cos \phi_1 - R)}{b \sin \phi_1} \frac{(\cos^2 \frac{O_2}{2} - \cos^2 \phi_1)^{-\frac{1}{2}}}{\cos \frac{O_2}{2}} ;$$

$$B(27,38) = B(28,35) - B(29,26) = - B(30,23)$$

$$= \frac{\sin O_1 \cos^2 \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{\sin \phi_1} + \cos O_1 \sin \phi_1 ;$$

$$B(27,37) = B(28,34) = B(29,25) = B(30,22)$$

$$= \sin 0_1 \sin \phi_1 - \frac{\cos 0_1 \cos^2 \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2}}{\sin \phi_1} ;$$

$$B(27,39) = - B(28,36) = B(29,27) = - B(30,24) = B(31,39)$$

$$= - B(32,36) = + B(33,27) = - B(34,24)$$

$$= - \frac{\cos \phi_1}{\sin \phi_1} \frac{(\cos^2 \frac{0_2}{2} - \cos^2 \phi_1)^{-\frac{1}{2}}}{\cos \frac{0_2}{2}} ;$$

$$B(31,11) = B(32,11) = - B(33,11) = - B(34,11)$$

$$= R \left(- \frac{\cos \phi_1 \cos(0_1+0_2)}{c \sin \phi_1} - \frac{\sin 0_1 \cos \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2}}{c \sin \phi_1} + \frac{\cos \phi_1 \cos 0_1}{c \sin \phi_1} \right) ;$$

$$B(31,10) = B(32,10) = B(33,10) = B(34,10)$$

$$= R \left(- \frac{\cos \phi_1 \sin(0_1+0_2)}{c \sin \phi_1} + \frac{\sin 0_1 \cos \phi_1}{c \sin \phi_1} + \frac{\cos 0_1 \cos \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2}}{c \sin \phi_1} \right) ;$$

$$B(31,12) = - B(32,12) = B(33,12) = - B(34,12)$$

$$= R \frac{(\cos^2 \frac{0_2}{2} - \cos^2 \phi_1)^{-\frac{1}{2}}}{c \sin \phi_1 \cos \frac{0_2}{2}} ;$$

$$B(31,14) = B(32,14) = - B(33,8) = - B(34,8)$$

$$= \frac{\cos^2 \phi_1 \cos 0_1}{\sin \phi_1} - \frac{\cos(0_1+0_2)}{\sin \phi_1} - \frac{\cos^2 \phi_1 \sin 0_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2}}{\sin \phi_1} \\ + R \left(\frac{\cos \phi_1 \cos(0_1+0_2)}{c \sin \phi_1} + \frac{\cos \phi_1 \sin 0_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2}}{c \sin \phi_1} - \frac{\cos 0_1 \cos \phi_1}{c \sin \phi_1} \right) ;$$

$$B(31,13) = B(32,13) = B(33,7) = B(34,7)$$

$$= \frac{\cos^2 \phi_1 \sin 0_1}{\sin \phi_1} + \frac{\cos^2 \phi_1 \cos 0_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2}}{\sin \phi_1} - \frac{\sin(0_1+0_2)}{\sin \phi_1} \\ + R \left(\frac{\sin(0_1+0_2) \cos \phi_1}{c \sin \phi_1} - \frac{\sin 0_1 \cos \phi_1}{c \sin \phi_1} - \frac{\cos 0_1 \cos \phi_1 \operatorname{tg} \frac{0_2}{2}}{c \sin \phi_1} \right) ;$$

$$B(31,15) = - B(32,15) = B(33,9) = - B(34,9)$$

$$= \frac{(c \cos \phi_1 - R)}{c \sin \phi_1} \frac{(\cos^2 \frac{O_2}{2} - \cos^2 \phi_1)^{-\frac{1}{2}}}{\cos \frac{O_2}{2}} ;$$

$$B(31,38) = B(32,35) = - B(33,26) = - B(34,23)$$

$$= \frac{\sin O_1 \cos^2 \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{\sin \phi_1} - \frac{\cos^2 \phi_1 \cos O_1}{\sin \phi_1} + \frac{\cos(O_1 + O_2)}{R \sin \phi_1} ;$$

$$B(31,37) = B(32,34) = B(33,25) = B(34,22)$$

$$= - \frac{\sin O_1 \cos^2 \phi_1}{\sin \phi_1} - \frac{\cos O_1 \cos^2 \phi_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}}{\sin \phi_1} + \frac{\sin(O_1 + O_2)}{R \sin \phi_1} ;$$

$$(35,10) = \frac{2(1 - \cos O_6) \cos \phi_2}{\sin O_6 \sin(O_1 + O_2)} ;$$

$$B(35,28) = B(35,31) = - \frac{\cos \phi_2 (1 - \cos O_6)}{\sin O_6 \sin(O_1 + O_2)} ;$$

$$B(35,30) = - B(35,33) = - \frac{(1 + \cos O_6)}{\sin O_6} \frac{(\sin^2(O_1 + O_2) - \cos^2 \phi_2)^{-\frac{1}{2}}}{\sin(O_1 + O_2)} ;$$

$$B(36,14) = - B(37,8) = - \frac{2(1 - \cos O_5) \cos \phi_1}{\sin O_5} (\cos O_1 - \sin O_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}) ;$$

$$B(36,13) = B(37,7) = - \frac{2(1 - \cos O_5) \cos \phi_1}{\sin O_5} (\sin O_1 + \cos O_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}) ;$$

$$B(36,35) = B(36,38) = - B(37,23) = - B(37,26)$$

$$= \frac{\cos \phi_1}{\sin O_5} (1 - \cos O_5) (\cos O_1 - \sin O_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}) ;$$

$$B(36,34) = B(36,37) = B(37,22) = B(37,25)$$

$$= \frac{\cos \phi_1}{\sin O_5} (1 - \cos O_5) (\sin O_1 + \cos O_1 \operatorname{tg} \frac{O_2}{2}) ;$$

$$B(36,36) = - B(36,39) = B(37,24) = - B(37,27)$$

$$= \frac{1 + \cos O_5}{\sin O_5} \frac{(\cos^2 \frac{O_2}{2} - \cos^2 \phi_1)^{-\frac{1}{2}}}{\cos \frac{O_2}{2}} ;$$

$$B(38,3) = B(39,6) = R \left(-\frac{1}{a} + \frac{\sin 0_4}{b \sin(0_1+0_4)} + \frac{\sin 0_1}{r \sin(0_1+0_4)} \right) ;$$

$$B(38,15) = B(39,9) = -\frac{R \sin 0_4}{b \sin(0_1+0_4)} ;$$

$$B(38,18) = B(39,21) = -\frac{R \sin 0_1}{r \sin(0_1+0_4)} ;$$

$$B(40,3) = B(41,6) = R \left(-\frac{\sin(0_1+0_2)}{b \sin 0_1 \sin 0_2} + \frac{1}{a \sin 0_1} \right) ;$$

$$B(40,6) = B(41,3) = -\frac{R}{a \sin 0_1} ;$$

$$B(40,12) = B(41,12) = \frac{R}{c \sin 0_2} ;$$

$$B(40,15) = B(41,9) = R \left(\frac{\sin(0_1+0_2)}{b \sin 0_1 \sin 0_2} - \frac{1}{c \sin 0_2} \right) ;$$

$$B(42,9) = -B(42,15) = \frac{\cos 0_4}{b \sin(0_1+0_4)} ;$$

$$B(42,18) = -B(42,21) = \frac{\cos 0_1}{r \sin(0_1+0_4)} ;$$

$$B(42,3) = -B(42,6) = B(42,9) + B(42,21) .$$

Literaturverzeichnis

- Ak 56 P.A.Akishin et al., Žurnal fizičeskoj chimii 30, 660 (1956)
- Al 63 H.C.Allen, Jr. and P.C.Cross, Molecular Vib-Rotors, New York and London 1963
- Be 48 C.W.Beckett, N.K.Freeman and K.S.Pitzer, J.Am.Chem.Soc. 70, 4227 (1948)
- Be 64 L.J.Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London 1964
- Be 66 J.Bellet, J.Lemaire et C.Samson, C.R.Acad.Sci.Paris 262B, 885 (1966)
- Br 62 J.Brandmüller, H.Moser, Einführung in die Raman-spektroskopie, Darmstadt 1962
- Br 64 J.Brandmüller, H.Moser, Einführung in die Raman-spektroskopie, russische Ausgabe, Moskau 1964
- Bu 65 S.S.Butcher, J.Chem.Phys. 42, 1830, 1833 (1965)
- Bu 65a S.S.Butcher and C.C.Costain, J.Mol.Spectroscopy 15, 40 (1965)
- Fe 47 M.R.Fenske et al., Analyt.Chemistry 19, 700 (1947)
- Ge 45 H.Gerding et A.P.van der Vet, Recu.Trav.Chim. Pays-Bas 64, 257 (1945)
- He 53 G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, Toronto-New York-London 1953
- He 64 G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Toronto-New York-London 1964
- Ki 52 D.Kivelson and E.B.Wilson, Jr., J.Chem.Phys. 20, 1575 (1952)
- Ki 53 D.Kivelson and E.B.Wilson, Jr., J.Chem.Phys. 21, 1229 (1953)
- La 56 G.S.Landsberg, P.A.Baschulin and M.M.Suschtschinskij, Hauptparameter der Kombinationsstreuungsspektren (Ramanspektren) von Kohlenwasserstoffen, Moskau 1956
- Lu 65 G.Luss and D.Harmony, J.Chem.Phys. 43, 3768 (1965)
- Ma 56 S.V.Markova, P.A.Baschulin und M.M.Suschtschinskij, Opt. i Spektroskopiya 1, 41 (1956)
- Mi 60 I.M.Mills, Spectrochimica Acta 16, 35 (1960)
- Mo 65 B.J.Monostori and A.Weber, J.Mol.Spectroscopy 15, 158 (1965)

- Ni 51 H.H.Nielsen, Rev.Mod.Phys. 23, 90 (1951)
- Pi 59 S.Pinchas et al., J.Inst.Petrol. 45, 311 (1959)
- Po 53 D.W.Posener, 'Microwave spectrum of the water molecule',
MIT Research Laboratory of Electronics Techn.Rep.
No. 255 (May 1953)
- Ra 62 G.W.Rathjens, Jr., J.Chem.Phys. 36, 2401 (1962)
- Re 38 A.W.Reitz, Z.Phys.Chem. 38, 381 (1938)
- Sl 39 Z.I.Slawsky and D.M.Dennison, J.Chem.Phys. 7, 509 (1939)
- St 65 G.Strey, J.Mol.Spectroscopy 17, 265 (1965)
- Su 64 S.I.Subbotin, V.I.Tyulin and V.M.Tatevskii,
Opt. and Spectroscopy 17, 203 (1964)
- Su 65 S.I.Subbotin, V.I.Tyulin, C.I.Katayev and V.M.Tatevskii,
Opt. and Spectroscopy 19, 361 (1965)
- Sv 59 L.M.Sverdlov and E.N.Krainov, Opt. and Spectroscopy 6,
214 (1959); Opt. i Spektroskopiya 6, 334 (1959)
- Wi 36 E.B.Wilson, Jr. and J.B.Howard, J.Chem.Phys. 4, 260 (1936)
- Wi 37 E.B.Wilson, Jr., J.Chem.Phys. 5, 617 (1937)
- Wi 55 E.B.Wilson, Jr., J.C.Decius and P.C.Cross,
Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman
Vibrational Spectra, New York 1955
- Wo 49 M.V.Wolkenstein, M.A.El'iashevich, B.I.Stepanov,
Kolebaniia Molekul, Moskau 1949
- Wr 33 N.Wright and H.M.Randall, Phys.Rev. 44, 391 (1933)

Lebenslauf

Am 20. Oktober 1937 wurde ich, Margret Petzuch, als Tochter des späteren technischen Stadtoberinspektors Eduard Petzuch und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Hahn, in Gleiwitz/Oberschlesien geboren.

Nach der Volksschulzeit besuchte ich ab Ostern 1948 das Städtische Mädchengymnasium Wuppertal-Elberfeld, wo ich Ostern 1957 die Reifeprüfung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweiges ablegte.

Im Sommersemester 1957 begann ich mit dem Studium der Physik. Ich studierte an den Universitäten Münster und Göttingen zwei bzw. drei Semester und bestand im Juli 1959 in Göttingen die Diplomvorprüfung in Physik. Danach setzte ich das Studium an der Universität München fort, wobei ich neben der physikalischen Ausbildung vor allem meine mathematischen Kenntnisse zu erweitern suchte.

Die Diplomarbeit fertigte ich am I. Physikalischen Institut der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Faessler an. Ich befaßte mich in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. K. Stierstadt mit dem Thema 'Die Temperaturabhängigkeit des inneren Entmagnetisierungsfaktors von hartem Nickel'. Die Diplom-Hauptprüfung legte ich im Juni 1964 ab.

Anschließend begann ich mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation. Während der Doktorandenzeit nahm ich an einigen Vorlesungen und Praktika der zoologischen Grundausbildung teil.

